

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIA EMILIA MARTINS FERREIRA

CURITIBA

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANÁLISE EXERGOECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE
BABAÇU OBTIDO POR VIA METÍLICA E ETÍLICA.

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Engenharia
Florestal, no Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Florestal, Setor de Ciências
Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Chaves Neto

CURITIBA

2014

Ficha catalográfica elaborada por Denis Uezu – CRB 1720/PR
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Ferreira, Maria Emilia Martins

Análise exergoeconômica da produção de biodiesel de babaçu obtido por via metilílica e etilílica / Maria Emilia Martins Ferreira. – 2014
169 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Chaves Neto

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 08/08/2014.

Área de concentração: Economia e Política Florestal

1. Babaçu. 2. Biomassa vegetal. 3. Biodiesel - Indústria. 4. Análise econômico-financeira. 5. Economia florestal. 6. Teses. I. Chaves Neto, Anselmo. II. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. III. Título.

CDD – 634.9
CDU – 634.548



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

PARECER

Defesa nº. 1052

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Maria Emilia Martins Ferreira* em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**ANÁLISE EXERGONOMICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU OBTIDO POR VIA METÉLICA E ETÍLICA.**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em **ECONOMIA E POLÍTICA FLORESTAL**.


Dr. Elenice Fritzsons

Embrapa Florestas
Primeiro examinador


Dr. Sérgio Aparecido Ignácio

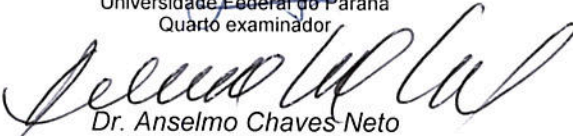
Pontifícia Universidade Católica do Paraná - PUCPR
Segundo examinador


Dr. Cláudio José Luchesa

Faculdades Integradas Curitiba
Terceiro examinador


Dr. Anadalvo Juazeiro dos Santos

Universidade Federal do Paraná
Quarto examinador


Dr. Anselmo Chaves Neto

Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 08 de agosto de 2014.


Antonio Carlos Batista

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

Dedico este trabalho a meus pais Isaiás e Josefina, meu marido Paulo Afonso e minha filha Helena.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a todos os que de alguma forma contribuíram para consecução deste trabalho, dentre eles destaco:

Meu orientador, Professor Anselmo Chaves Neto, pela condução firme e dedicada para o desenvolvimento deste trabalho.

Professor Roberto Tuyoshi Hosokawa, meu co-orientador, por estar sempre disposto e prestimoso nas discussões levantadas durante o processo de elaboração desta tese.

Professor Anadalvo Juazeiro dos Santos, pela co-orientação e colaboração na elaboração desta pesquisa.

Professores da banca: Professora Elenice Fritzsons, Professor Cláudio Luchesa e Professor Sérgio Ignácio por suas contribuições ao trabalho final.

Professor Roberto Tadeu Raittz, grande amigo, por estar sempre presente e ter contribuído em todas as etapas da elaboração deste trabalho. Sobretudo, pelo incentivo e apoio.

O Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), por ter cedido o laboratório do Centro de Energias (CERBIO) na pessoa do seu gerente, Wellington Wagner Dias Vechiatto e com especial agradecimento aos profissionais que auxiliaram para realização dos ensaios no laboratório: Daniele Cristina Adão, Bill Jorge Costa, Tobias Carlos Almeida, Leandro Andrade Pegoraro e Danilo Crippa.

O amigo Anderson Cardoso Sakuma por ter me apresentado ao tema, exergoeconomia, estudado nesta tese. E por ter cedido todo o apoio necessário para a realização dos experimentos realizados no TECPAR.

O secretário Reinaldo Mendes de Souza e o secretário David Teixeira de Araujo do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná.

Minha terra tem palmeiras,
Onde canta o sabiá...

Gonçalves Dias.

RESUMO

O babaçu tem participação relevante na economia maranhense. Apesar de o babaçu ser uma oleaginosa com grande potencial para produção de biocombustível, seu principal produto, o óleo, está direcionado para o segmento da indústria de higiene, limpeza e cosméticos. Um combustível economicamente viável, ambientalmente correto e socialmente inclusivo ainda demanda novas pesquisas. No presente estudo analisou-se a produção de biodiesel de babaçu fazendo uma pesquisa conceitual e histórica da indústria do babaçu e da produção do biodiesel gerando uma análise exergoeconômica do seu processo de produção a partir da biomassa do babaçu. Estabeleceu-se uma relação entre a análise exérgica e a análise econômica na produção do biodiesel de babaçu, contabilizando as ineficiências e perdas que podem acontecer nesse sistema. Também, buscou-se identificar as melhorias necessárias para otimizar a produção através de ensaios realizados em laboratório. O custo real da produção de biodiesel de babaçu foi determinado a partir do detalhamento do processo de transesterificação realizado através de duas rotas de produção de biodiesel, metílico e etílico. As diferenças foram comparadas considerando as eficiências e custos de cada processo. Observou-se que a eficiência exérgica da planta de produção de biodiesel de babaçu usando metanol é maior que da eficiência usando etanol (89%, 71%). O biodiesel obtido por via etílica gera um valor de exergia útil menor do que por via metílica, o que pode ser devido a temperatura e o tempo usados no processo. Ao considerar, no entanto, a glicerina como produto útil, a eficiência do balanço exérgico usando metanol passa para 96% e usando etanol vai para 81%. O fator exergoeconômico do processo de obtenção de biodiesel metílico encontrado foi de 93% e para o biodiesel etílico foi 50%, confirmando os valores encontrados na análise exérgica. O resultado obtido neste trabalho confirma a melhor eficiência do processo metílico em função do etílico já conhecido na literatura. Entende-se que a entrada do biodiesel do babaçu na matriz energética nacional é uma alternativa viável que pode ser facilitada pela análise proposta.

Palavras-chave: babaçu, análise exérgica, análise exergoeconômica, biodiesel, transesterificação, rota metílico, rota etílico.

ABSTRACT

Babassu has a relevant participation in the economy of Maranhão. Although the babassu be an oilseed with great potential for biofuel production, its flagship product, the oil, is directed to the segment of hygiene, cleaning and cosmetics industry. An economically viable fuel, environmentally friendly and socially inclusive still demands further research. In the present study it has been analyzed the production of biodiesel from babassu making a conceptual and historical review of the babassu industries and the production of biodiesel generating an exergoeconomic analysis of its production process from babassu biomass. It was established a relationship between the exergy analysis and the economic analysis in the production of biodiesel from babassu, accounting inefficiencies and losses that may occur in these systems. It was also sought to identify improvements needed to optimize the production. The real cost of producing biodiesel from babassu was determined from the study in detail of the transesterification process carried out through two routes for the production of biodiesel, methyl and ethyl. Differences were compared considering the efficiencies and costs of each process. It was observed that the exergetic efficiency of biodiesel production plant using babassu methanol and ethanol are respectively 89% and 71%. However, biodiesel obtained from ethyl route generates a value lower than that obtained by methyl route, which may be due to the temperature and time of processing used in the reaction. Considering, however, glycerin as an useful product, the balance exergetic efficiency using methanol goes to 96% and using ethanol goes to 81%. The exergoeconomic factor found for methyl biodiesel was 93% and for ethyl biodiesel was 50%, in accordance with the values of exergy analysis. The results obtained in this study confirms that the efficiency of the methyl process is more efficient than ethyl process, this assertion is already known in the literature. It is understood that the entry of babassu biodiesel in the national energy matrix is a viable alternative that can be better understood by the proposed analysis.

Keywords: babassu, exergy analysis exergoeconomic analysis, biodiesel, transesterification, methyl route, ethyl route.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-	OCORRÊNCIA DO BABAÇU NO BRASIL.....	33
FIGURA 2-	OCORRÊNCIA DE BABAÇU DENSO NO ESTADO DO MARANHÃO. ÁREA: 18.089 KM ² (103 MUNICÍPIOS).....	34
FIGURA 3-	ASSOCIAÇÃO DE ÁREAS DE PASTAGEM MAIS VEGETAÇÃO ABERTA COM BABAÇU. ÁREA: 76.846 KM ² (197 MUNICÍPIOS).....	35
FIGURA 4-	CORTES TRANSVERSAIS E LONGITUDINAIS DO COCO BABAÇU	38
FIGURA 5-	SUBPRODUTOS DO BABAÇU	39
FIGURA 6-	DIFERENTES QUALIDADES DOS COCOS.....	42
FIGURA 7-	PROCESSO PRODUTIVO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO BABAÇU	47
FIGURA 8-	MALHA DUTOVIÁRIA OPERADA PELA TRANSPETRO	54
FIGURA 9-	PRODUÇÃO DE OLEAGINOSAS NO BRASIL.....	72
FIGURA 10-	ETAPAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRASESTERIFICAÇÃO	80
FIGURA 11-	DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	111
FIGURA 12-	PLANTA DE TRASESTERIFICAÇÃO DE BIODIESEL.....	112
FIGURA 13-	ETAPAS DO MÉTODO	113
FIGURA 14-	ESQUEMA DE FLUXOS DA PLANTA DE BIODIESEL	117

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1- POPULAÇÃO URBANA E RURAL, MARANHÃO – 1960-2010..	29
GRÁFICO 2- PRODUÇÃO DE AMÊNDOAS DE BABAÇU: BRASIL E MARANHÃO – 1990-2011	31
GRÁFICO 3- EVOLUÇÃO MENSAL DA PRODUÇÃO, DA DEMANDA COMPULSÓRIA E DA CAPACIDADE NOMINAL AUTORIZADA PELA ANP NO PAÍS, NOV/12-OUT/13.....	74
GRÁFICO 4- EVOLUÇÃO ANUAL DA PRODUÇÃO, DA DEMANDA COMPULSÓRIA E DA CAPACIDADE NOMINAL AUTORIZADA PELA ANP NO PAÍS, BRASIL -2005-2012	75
GRÁFICO 5- PRODUÇÃO, DEMANDA COMPULSÓRIA E CAPACIDADE NOMINAL AUTORIZADA PELA ANP POR REGIÃO, OUTUBRO DE 2013	75
GRÁFICO 6–RENDIMENTO MÉDIO DO METANOL SEGUNDO TEMPERATURA X TEMPO	131
GRÁFICO 7–RENDIMENTO MÉDIO DO ETANOL SEGUNDO TEMPERATURA X TEMPO	132
GRÁFICO 8 -DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DA EXERGIA NA SAÍDA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU POR VIA METÍLICA.....	138
GRÁFICO 9- DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DA EXERGIA NA SAÍDA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU OBTIDO VIA ETÍLICA.....	140

LISTA DE FOTOS

FOTO 1-	QUEBRADEIRAS COLETANDO E SELECIONANDO OS COCOS NA FLORESTA	41
FOTO 2-	QUEBRA DO COCO NA FLORESTA.....	43
FOTO 3-	PALMEIRA DE BABAÇU	43
FOTO 4-	QUEBRA DO COCO	43
FOTO 5-	DETALHE DA QUEBRA DO COCO.....	43
FOTO 6-	TRANSPORTE USANDO PEQUENOS ANIMAIS.....	45
FOTO 7-	QUEBRADEIRAS CARREGANDO OS COCOS	45
FOTO 8-	VIDRARIAS	101
FOTO 9-	BALANÇA DE PRECISÃO	101
FOTO 10-	AGITADOR MAGNÉTICO	101
FOTO 11-	AGITADOR COM AQUECIMENTO	101
FOTO 12-	BOMBA A VÁCUO	101
FOTO 13-	REFLUXO PARA OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO ALCOÓLICO NÃO DESTILADO	104
FOTO 14-	PESANDO O ÓLEO	105
FOTO 15-	AGITADOR MAGNÉTICO COM AQUECIMENTO E REFLUXO	106
FOTO 16-	SEPARAÇÃO DA GLICERINA	108
FOTO 17-	LAVAGEM DO BIODIESEL	109
FOTO 18-	SECAGEM	109

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1- PERCENTUAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR REGIÃO - OUTUBRO DE 2013	73
QUADRO 2–RENDIMENTO MÉDIO DO METANOL SEGUNDO TEMPERATURA X TEMPO	131
QUADRO 3–RENDIMENTO MÉDIO DO ETANOL SEGUNDO TEMPERATURA X TEMPO	132

LISTA DE TABELAS

TABELA 1–	PRODUÇÃO DE AMÊNDOAS DE BABAÇU (EM TONELADAS), BRASIL E MARANHÃO – 1990-2011	30
TABELA 2–	VALOR DA PRODUÇÃO DE AMÊNDOAS DE BABAÇU, BRASIL E MARANHÃO – 1990-2011	31
TABELA 3–	COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU, CONTRIBUIÇÃO E NOMENCLATURA	48
TABELA 4–	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE BABAÇU SEGUNDO ANVISA.....	48
TABELA 5–	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO BABAÇU POR LUZ ET AL (2011)	49
TABELA 6–	ESPECIFICAÇÕES EXIGIDAS PELA ANP PARA O BIODIESEL	69
TABELA 7–	CARACTERÍSTICAS DE OLEAGIONOSAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	74
TABELA 8–	REAGENTES USADOS NO PROCESSO	99
TABELA 9–	EQUIPAMENTOS USADOS NOS EXPERIMENTOS	99
TABELA 10–	QUANTIDADE DA AMOSTRA PARA ÓLEOS CLAROS	103
TABELA 11–	GRAUS DE LIBERDADE DO EXPERIMENTO FATORIAL COMPLETO	110
TABELA 12–	INVESTIMENTO DOS EQUIPAMENTOS.....	126
TABELA 13–	RESULTADOS DOS ÍNDICES DE ACIDEZ UTILIZANDO 2G DA AMOSTRA	128
TABELA 14–	RESULTADOS DOS ÍNDICES DE ACIDEZ UTILIZANDO 20G DA AMOSTRA	128
TABELA 15–	RESULTADO DO ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO.....	129
TABELA 16–	ANÁLISE DE VARIÂNCIA A 3 FATORES PARA O RENDIMENTO DE BIODIESEL	130
TABELA 17 –	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIODIESEIS DE BABAÇU OBTIDOS POR VIA METÍLICA E ETÍLICA E ALGUMAS ESPECIFICAÇÕES LEGAIS DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP) ...	134

TABELA 18- BALANÇO DE MASSA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU USANDO METANOL (KG/T-AMÊNDOA)	135
TABELA 19- BALANÇO DE MASSA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU USANDO ETANOL (KG/T-AMÊNDOA).....	135
TABELA 20- COMPOSIÇÃO MOLAR, GRUPOS CONSTITUTIVOS, PERCENTUAL MÁSSICO E NÚMERO DE ÁTOMOS DAS TGS CONSTITUTIVAS DO ÓLEO DO BABAÇU	136
TABELA 21- COMPOSIÇÃO MOLAR, GRUPOS CONSTITUTIVOS E NÚMERO DE ÁTOMOS DOS ÉSTERES E PERCENTUAL MÁSSICO DO BIODIESEL DO BABAÇU	136
TABELA 22- FÓRMULA QUÍMICA, NÚMERO DE ÁTOMOS E PERCENTUAL MÁSSICO DA GLICERINA E AGL.....	136
TABELA 23- VALORES ENCONTRADOS PARA PCI E PCS SEGUNDO ARREDONDO (2009).....	137
TABELA 24- VALORES ENCONTRADOS PARA PCI E PCS SEGUNDO MENDELEIEV	137
TABELA 25- BALANÇO EXERGÉTICO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU OBTIDO VIA METÍLICA (KJ/T-ÓLEO).....	138
TABELA 26 -BALANÇO EXERGÉTICO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU OBTIDO VIA ETÍLICA(KG/T-AMÊNDOA)	139
TABELA 27– VARIÁVEIS EXERGOECONÔMICAS DOS FLUXOS DO SISTEMA VIA METÍLICA.....	142
TABELA 28- VARIÁVEIS EXERGOECONÔMICAS DOS FLUXOS DO SISTEMA VIA ETÍLICA.....	144

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGL – Ácido Graxo Livre

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS – American Oil Chemist's Society

CH₃OH – Metanol

CNP – Conselho Nacional do Petróleo

CRF – Fator de Recuperação de Capital

GEB – Grupo de Estudos do Babaçu

HCl – Ácido Clorídrico

H₂C₅OH – Etanol

IAA – Instituto do Açúcar e do Alcool

IMESC – Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos

KOH – Hidróxido de Potássio

NaOH – Hidróxido de Sódio

Na₂SO₄ – Sulfato de Sódio

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PIB – Produto Interno Bruto

PNPB – Plano Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

PLT – Primeira Lei da Termodinâmica

SLT – Segunda Lei da Termodinâmica

TCE – Teoria do Custo Exergético

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos	18
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	19
2 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA	20
2.1. ECONOMIA DO MARANHÃO	20
2.1.1 Antecedentes da economia do babaçu	21
2.1.2 Economia atual do babaçu	28
2.2 O BABAÇU	32
2.2.1 Ocorrência, características e produtos	32
2.2.2 Cadeia produtiva do babaçu	39
2.2.2.1 Primeira etapa: coleta, armazenamento, transporte, secagem do coco e extração da amêndoa	40
2.2.2.2 Segunda etapa: transporte da amêndoa	44
2.2.2.3 Terceira etapa: processamento da amêndoa e a produção do óleo bruto do babaçu	45
2.2.3 Características do óleo babaçu	47
2.3 HISTÓRICO DO PETRÓLEO E DO BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO	49
2.4 BIODIESEL	68
2.4.1 Aspectos Gerais, conceitos e características	68
2.4.2 Vantagens e desvantagens	70
2.4.3 Biodiesel de babaçu	73
2.4.4 Processo de produção do biodiesel	76
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	81
3.1 CONCEITOS DE EXERGIA E EXERGONOMIA	81
3.2 ANÁLISE EXERGÉTICA	83
3.2.1 Formas de exergia	84
3.2.2 Interações exergéticas	88
3.2.3 Irreversibilidades e o Teorema de Gouy-Stodola	89

3.3 ANÁLISE EXERGOECONÔMICA	90
3.3.1.A Teoria do Custo Exergético	91
4. MATERIAIS E MÉTODO	98
4.1 MATERIAIS	98
4.2 METODOLOGIA	102
4.2.1 Preparatórios para a reação de transesterificação	102
4.2.2 Processo de transesterificação do biodiesel do babaçu em laboratório	104
4.2.3 Metodologia Estatística	109
4.2.4 Sequência do processo de transesterificação em uma planta industrial	111
4.2.5 Metodologia para análise exergoeconômica	113
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	128
5.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS PREPARATÓRIOS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO	128
5.1.1 Índice de acidez	128
5.1.2 Índice de Saponificação	129
5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA	129
5.3 BALANÇO DE MASSA DA PLANTA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU	133
5.2 CÁLCULO DAS EXERGIAS	135
5.2.1 Cálculo dos percentuais mássicos do óleo do babaçu, do biodiesel, da glicerina e do AGL	135
5.2.2 Cálculo do Poder Calorífico	137
5.2.3 Determinação de outras exergias	137
5.3 BALANÇO EXERGÉTICO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU	138
5.4 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU	141
5.5 COMPARAÇÃO DA EXERGIA POR VIA METÍLICA E POR VIA ETÍLICA	141
5.6 AVALIAÇÃO EXERGOECONÔMICA	142
5.6.2 Avaliação exergoeconômica do processo via etílica	144
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	146
REFERÊNCIAS	148
ANEXO	165

1 INTRODUÇÃO

O economista Ignacy Sachs ao escrever o prefácio do livro *Desenvolvimento Sustentável: o desafio do século XXI*, coloca que a “sustentabilidade no tempo das civilizações humanas vai depender da capacidade de se submeter aos preceitos da prudência ecológica e de fazer bom uso da natureza”. Assim, destaca que o desenvolvimento sustentável deve ser alicerçado sob três fundamentos: socialmente incluyente, ambientalmente sustentável e economicamente sustentado no tempo (VEIGA, 2008).

A economia do babaçu acolhe tais preceitos uma vez que a partir da venda e do autoconsumo de seus vários produtos vivem em torno de 300 mil famílias carentes no estado do Maranhão. O mercado do óleo proveniente das amêndoas, principal produto do babaçu, contribui de forma significativa para a economia do Maranhão e pode ser usado como fonte alternativa de combustível (biodiesel) em substituição ao petróleo reduzindo em até 78% a emissão de gás carbônico na atmosfera segundo Lima *et al*, (2007).

Com o objetivo de alavancar a economia do babaçu várias tentativas já foram empreendidas. E, sempre foram para implementar o aproveitamento integral do babaçu porém o êxito não foi alcançado devido, principalmente, ao mau gerenciamento da cadeia produtiva, à dificuldade de fornecimento da matéria prima, à falta de uma tecnologia eficiente e adequada para que a quebra do coco e extração da amêndoa e, finalmente, devido a retirada dos subsídios governamentais. Ainda hoje a economia do babaçu sofre com esses entraves.

Atualmente a indústria do babaçu não tem a mesma relevância econômica da década de 1970 quando houve um significativo investimento de capitais nacionais e estrangeiros interessados no potencial energético desse fruto, motivados pela crise mundial do petróleo.

Os combustíveis fósseis, desde a Revolução Industrial até os dias atuais, são a principal fonte energética que impulsiona a economia mundial. Manter tal crescimento econômico sem comprometer os recursos disponíveis para as gerações futuras tornou-se um desafio para a sociedade. Iniciou-se, então, uma

importante busca por combustíveis provenientes de fontes renováveis para serem inseridos na matriz energética mundial.

Assim, a preocupação com as questões ambientais e o uso de recursos não renováveis trouxeram o babaçu de volta ao cenário regional como uma potencial alternativa à produção de biocombustíveis de modo a substituir eficientemente o petróleo e alavancar o mercado do babaçu.

Desta forma, se faz necessário verificar o custo do processo de transformação do óleo do babaçu em biodiesel, uma vez que pesquisas já realizadas constataram que as propriedades físico-químicas do óleo extraído do babaçu são adequadas para produção do combustível.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise exergoeconômica dos custos do processo de produção de biodiesel de babaçu via metílica e etílica a partir do processo de transesterificação.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Realizar análise exérgica do processo de produção do biodiesel de babaçu e sugerir as modificações necessárias para otimizar o processo;
- b) Comparar os resultados exergoeconômicos do processo de transesterificação do biodiesel do babaçu obtido via metílica e etílica;
- c) Identificar as vantagens econômica, ambientais e sociais geradas a partir da inserção do óleo de babaçu como uma alternativa de óleo vegetal para produção de biodiesel.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em seis capítulos de forma a levar a compreensão de como se dá a dinâmica da cultura extrativista do babaçu, a importância do seu papel social e econômico no estado do Maranhão, o desenvolvimento da indústria babaçueira voltada para a produção de óleo e o entendimento do método exergoeconômico utilizado para realizar a análise do custo da produção do biodiesel do babaçu.

O primeiro capítulo faz uma apresentação do conteúdo e dos objetivos deste trabalho.

O capítulo 2 contextualiza o problema através de uma abordagem histórica da economia do babaçu, sua ocorrência, características e cadeia produtiva. Este capítulo também traz um levantamento histórico sobre a industrialização e a exploração do petróleo e do biodiesel no Brasil e no mundo.

A fundamentação teórica do trabalho, apresentada no capítulo 3, traz os conceitos de exergia e exergoeconomia. Posteriormente, descreve a análise exergética e exergoeconômica que serão aplicadas neste trabalho.

No capítulo 4 são apresentados os materiais e o método utilizados na pesquisa. Neste capítulo são mostrados: o experimento em laboratório para identificar o melhor rendimento de produção de biodiesel de babaçu via metílica e etílica usando três variáveis (tipo de álcool, temperatura e tempo), a metodologia estatística para avaliar o melhor rendimento e finalmente a metodologia para realizar a análise exergoeconômica.

Os resultados de todas as análises são apresentados no capítulo 5.

As conclusões e sugestões do trabalho estão no capítulo 6.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

Para a realização deste trabalho foi feita uma pesquisa bibliográfica que contou inicialmente com uma revisão de literatura sobre os antecedentes da economia babaqueira e seu desenvolvimento até os dias atuais, um histórico do petróleo e do biodiesel no Brasil e no Mundo. Depois foi feita uma apresentação da árvore do babaçu destacando sua ocorrência, suas características e seus produtos com ênfase ao seu principal produto, o óleo de babaçu.

A segunda etapa da revisão bibliográfica contou com uma fundamentação teórica em que se estudou alguns conceitos da termodinâmica, exergia e exergoeconomia.

2.1. ECONOMIA DO MARANHÃO

As culturas da cana-de-açúcar, do algodão, do arroz e do babaçu sempre estiveram presentes no cenário da economia maranhense. A primeira atividade econômica realizada no Maranhão foi o comércio, com os portugueses ou franceses, de produtos da terra como tabaco, algodão, pimenta e madeiras.

Segundo Dourado e Boclin (2008), o Maranhão possui a presença de extensos algodoais desde o início do século XVII. O algodão destacou-se como o principal produto da economia maranhense até o início do século XX. Foi inclusive usado como moeda de troca durante certo período.

Na segunda metade do século XIX, fim do Império e início da República, a atividade algodoeira entrou em crise e a saída encontrada pela economia maranhense para superar essa dificuldade foi investir na indústria dando enfoque na extração do óleo de babaçu. Décadas mais tarde o babaçu veio a se consolidar como o mais importante produto industrial do estado do Maranhão.

O extrativismo, primeira atividade econômica do Maranhão concentrada na exploração da madeira e do babaçu, vem ao longo dos anos, perdendo força. Este fato ocorre devido a extinção das florestas e a mudança do uso do solo com a implementação de pastagens. Concorre com esses fatos as dificuldades ainda

não superadas da exploração integral do babaçu de forma a torná-lo um produto competitivo no mercado nacional e internacional.

No Maranhão, a agricultura e a pecuária vêm ganhando nos últimos anos porte e qualidade de agronegócio e perdendo suas características de atividade extensiva e de subsistência. Esse crescimento da agropecuária tem grande impacto na economia do babaçu, seja pelo lado positivo quando o proprietário aceita manter os babaçuais junto com as pastagens ou em consórcio com outras culturas, seja pelo lado negativo quando o proprietário, por considerar a palmeira do babaçu uma praga, resolve exterminá-la do pasto.

O Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos - IMESC publicou recentemente o PIB do Maranhão referente ao período 2007-2011. A soma de todas as riquezas produzidas no Maranhão atingiu em 2011 o valor de R\$ 52,187 bilhões e apresentou a seguinte distribuição: o setor industrial é responsável por 17,5%, o setor agropecuário também por 17,5% e 65,0% do terciário na formação do PIB do Maranhão. Apesar dos setores agropecuário e industrial aparecerem neste ano com mesma participação no PIB, historicamente os produtos primários sempre prevaleceram sobre os produtos industriais, inclusive constituíram a base da exportação maranhense ao longo dos séculos criando a convicção de o Maranhão ser uma economia essencialmente agrícola e extrativista (IMESC, 2013).

Apesar do PIB do Maranhão em 2011 ter apresentado uma taxa de variação real de 10,3% com relação ao ano anterior, o saldo da balança comercial foi negativo provocado principalmente pelo aumento nas importações de combustíveis e lubrificantes e de bens intermediários como peças e acessórios, equipamentos de transporte, alimentos e bebidas destinados à Indústria e insumos industriais (IMESC, 2013).

2.1.1 Antecedentes da economia do babaçu

USP¹, 2006 apud Albiero et al, 2007 relatam que:

¹ UNIVERSIDADE SÃO PAULO (USP). Babaçu. <http://www.bibvirt.futuro.usp.br>.

“É muito provável que nessa mesma região, antes mesmo dos europeus aqui aportarem, já existissem babaçuais de relevante significado para as populações indígenas locais. Câmara Cascudo nos conta que, já em 1612, o frei viajante Claude d'Abbeville informava sobre a importância dos "frutos da palmeira" na alimentação dos indígenas do nordeste do Brasil, "lá nas bandas de Pernambuco e Potiú" Tal palmeira era, provavelmente, o babaçu, batizada na língua tupi de uauaçu.”

No entanto, a palmeira do babaçu foi pela primeira vez mencionada em 1820 na obra “Poranduba Maranhense”, que trata da história natural do Maranhão, de Frei Francisco de Nossa Senhora dos Prazeres em que ele refere-se ao babaçu como uma palmeira que produz cocos oleaginosos e palmito para alimentação (BARBOSA, 2013).

Em 1823, o botânico, antropólogo e médico alemão Carl Friedrich Philipp von Martius, mencionou o coco babaçu no primeiro volume de sua obra “*História naturalis palmarum*” composta de três volumes, e só mais tarde, em 1850, na publicação do terceiro volume, quando teve conhecimento da palmeira que a classificou como *Attalea speciosa*.

Apesar de o naturalista “Dr. Ladislau Baena, do Estado do Pará, em 1839 citar o valor nutritivo das amêndoas”, sua importância só foi discutida quando em 1854 o presidente da Província do Maranhão, Eduardo Olímpio Machado, em mensagem à Assembleia Provincial, pedia a proibição da derrubada da palmeira. O naturalista Barbosa Rodrigues no ano de 1898 classificou a palmeira como *Orbignia Martiana* no seu livro “Palmas mattogrossense”. Porém, seu potencial econômico somente foi reconhecido e estudado a partir de 1914 (WILHELMS, 1964).

Dourado e Boclin (2008), relatam que o babaçu teve sua primeira cotação no final do século XIX, 140 réis por quilo de amêndoa, feita pela empresa Martins & Irmão, pioneira na extração de óleo vegetal a partir do babaçu.

Valverde (1957), comentou que há pouca referência escrita sobre os palmeirais no século XIX e XX evidenciando o desconhecimento do valor econômico do babaçu. Nesse período as palmeiras só eram citadas em poemas como “A Canção do Exílio” de Gonçalves Dias.

O babaçu é de grande importância para a economia maranhense desde a primeira metade do século XX, quando ganhou espaço diante do predomínio

do algodão e do arroz. E foi no início da I Guerra Mundial que começou o processo de exportação das amêndoas para o mercado europeu inicialmente para Alemanha depois se estendendo para outros países da Europa.

Segundo Viveiros² (1954 apud Dourado e Boclin, 2008), entre os anos de 1828 a 1930, havia seis grandes empresas de São Luís que exportavam amêndoas de babaçu: Francisco Aguiar & Cia, Berringer & Cia, Jorge & Santos, Leão & Cia., Oliveira & Irmão e C. S. de Oliveira & Cia.

Em 1867, a empresa maranhense Ribeiro & Hoyer exportou para Liverpool, Inglaterra o primeiro carregamento de coco, porém, os ingleses não conheciam o coco e não tinham tecnologia adequada (máquina) para a sua quebra e assim retirar a amêndoa para fabricação do óleo. Desta forma, todo carregamento foi lançado ao mar por não ter valor causando um grande prejuízo para a empresa exportadora. Somente em 1911 quando foram enviadas apenas as amêndoas que a Alemanha conseguiu produzir com sucesso o óleo de babaçu. As amêndoas foram vendidas a ¼ de cent por kg. Em 1921, a Alemanha importou 4.133 toneladas quase 50% do total de exportação brasileira que era de 7.283 toneladas e em 1923 aumentou a exportação para 26.141 toneladas, 74% da exportação nacional que era 35.281 toneladas. Até 1924, a produção de amêndoa era direcionada integralmente para exportação e a partir de 1924, com o início da industrialização da amêndoa, parte da produção de amêndoas passou a se destinar para o consumo nacional que começou a crescer em detrimento da exportação. Em 1926, 96% da produção ia para exportação e em 1958 caiu para 1,6% da produção (WILHELMS, 1964).

Foi no ano de 1924 que pela primeira vez o óleo de babaçu foi extraído em uma fábrica de São Luís apesar de o objetivo ter sido a obtenção da torta oleaginosa que seria empregada na forragem para porco. Logo depois o óleo começou a ser empregado para fabricação de sabão.

Os principais importadores da amêndoa do babaçu, até 1934, eram os países europeus: Alemanha, maior importador, Bélgica, França, Grã-Bretanha, Itália, Holanda, Noruega, Portugal, Suécia, Espanha e Tcheco-Eslováquia.

² VIVEIROS, Jerônimo. História do comércio do Maranhão. São Luís: Associação Comercial do Maranhão, 1954.

Até antes da última Guerra, a comercialização era predominantemente da amêndoa, a exportação do óleo babaçu era insignificante. Em 1935 foram exportadas 396 toneladas de óleo. O Brasil vinha perdendo mercado europeu principalmente a Alemanha, seu principal importador, quando no ano de 1942, assinou o Acordo Geral do Babaçu com os Estados Unidos. Tal acordo dava exclusividade de exportação das amêndoas e do óleo do babaçu para os Estados Unidos e pré-estabelecia preços e cotas mínimas para exportação de 75% da produção nacional. Após dois anos de acordo os preços foram reajustados e as cotas reduzidas para conseguir atender também o mercado interno que crescia (BRASIL³. Ministério da Agricultura, 1959, apud SWERTS, 2009).

Com essa grande demanda norte-americana, devido à interrupção na oferta de outros óleos vindos das Filipinas e outras colônias do Pacífico durante a Segunda Guerra, os Estados Unidos assumiram a posição de principal importador de amêndoa e óleo do Brasil, comprando praticamente toda a produção anual disponível para exportação. Durante esse período houve um grande desenvolvimento da indústria do óleo de babaçu. Os preços internos da amêndoa e do óleo aumentaram e elevaram a renda dos proprietários de terras e estimularam as quebradeiras que viviam da extração das amêndoas a aumentar a sua produção o que levou a uma melhora na qualidade de vida dessas pessoas.

Em 1948 a indústria do babaçu começa a se firmar, as amêndoas industrializadas no Maranhão representavam 10,11% da produção total; em 1949, 20,17%. Neste último ano, segundo o Departamento de Estatística da Associação Comercial, foram exportadas 31.383 toneladas de amêndoas e 5.420 de óleo; em 1950, 33.797 toneladas de amêndoas e 11.057 de óleo (DOURADO; BOCLIN, 2008).

Em 1951, quando a exportação de óleo alcançou seu ápice, 12.135 toneladas de óleo, existiam 58 usinas de óleo de babaçu em todo país, das quais onze estavam no Maranhão (DOURADO; BOCLIN, 2008).

³ BRASIL. Ministério da Agricultura. Babaçu - Estudo técnico econômico - Relatório do grupo de estudo do babaçu (G.E.B.). Rio de Janeiro: Instituto de Óleos, 1959. 239p.

O encerramento do contrato de exportação para os Estados Unidos resultou em um grande abalo na economia maranhense, que então passou a depender somente das indústrias de óleo do Sudeste que com uma maior disponibilidade de amêndoas forçava a baixa dos preços para os níveis que lhes eram mais favoráveis (DOURADO; BOCLIN, 2008).

Em 1955 e 1956 devido ao aumento do consumo interno não houve excedente para exportação (WILHELMS, 1964).

O principal produto de exportação era a amêndoa, pois, a qualidade do óleo não satisfazia os compradores europeus devido à precariedade das máquinas que processavam o óleo.

Nas décadas de 30 até 60, e principalmente na década de 70, durante o período do primeiro choque do petróleo, o babaçu despontou como uma fonte alternativa de combustível de grande valor econômico e vários esforços foram realizados para impulsionar a indústria do babaçu no Maranhão. No entanto, eles não foram suficientes para decolar a economia babaçueira.

Wilhelms (1964) comenta que na época falava-se que o babaçu poderia alcançar a importância econômica do café e com a exportação do babaçu o Brasil poderia concorrer com os produtores de copra. A copra é a polpa seca do coco, obtida após a secagem em uma estufa. Da copra produz-se o óleo de copra.

Era notória a importância econômica da palmeira do babaçu devido a ampla quantidade de produtos e subprodutos que dela podiam ser extraídos. Ao perceber essa riqueza em potencial o Governo Federal editou, em 14 de março de 1957, o decreto nº 41.150, criando o Grupo de Estudos do Babaçu (GEB) cujo objetivo era trazer sugestões para o desenvolvimento da produção do babaçu no curto prazo. O relatório apresentado ao GEB pelo Dr. Joaquim Bertino de Moraes Carvalho mostrou que nos últimos dez anos, de 1945 a 1955, a produção do babaçu manteve-se estacionária, diferentemente do que acontecia com a cultura do arroz que crescia exponencialmente (VALVERDE, 1957).

O Brasil começa a ganhar destaque no comércio exterior e seu potencial desperta o interesse da Europa. Em um trabalho de cooperação Brasil-Alemanha, o Arquivo Hamburguês de Economia Mundial realizou no Brasil um estudo no período de agosto de 1962 a janeiro de 1963 cujo objetivo era pesquisar as possibilidades de intensificar as exportações brasileiras para os

países industrializados a partir da diversificação da oferta de seus produtos além de como os produtos nativos, até o momento sem prospecção econômica, podiam se tornar exportáveis. Esse estudo resultou em uma das primeiras análises mais aprofundadas e completas sobre a economia do babaçu. Sob o título: *“Babaçu, uma riqueza inexplorada”*, identificou-se que o babaçu, palmeira de excepcional riqueza, podia contribuir de forma cabal para a diversificação das exportações brasileiras além de trazer desenvolvimento econômico e social para a região do nordeste brasileiro apesar da existência de gargalos na produção.

Já naquela época foi identificado que os principais gargalos na cadeia produtiva do babaçu eram a captura da matéria-prima e a inexistência de um maquinário de alto rendimento de quebra do coquilho. Esse desequilíbrio entre a demanda do coco e da amêndoa e o seu processo produtivo foi essencial para o declínio nas exportações do babaçu.

Valverde (1957) relata que o aparato técnico-industrial e econômico exigido para o processo produtivo de qualquer elemento do babaçu foi identificado e resolvido porém ele mesmo sugere mais pesquisa e investimento para obtenção de máquinas mais eficientes para a quebra o coco. Ainda hoje, a grande dependência para um empreendimento bem sucedido está no fornecimento regular da matéria prima, principalmente quando o produto está relacionado ao coco.

Apesar de contribuir com quase 90% da produção nacional de amêndoas, o Maranhão participava somente com 17% da produção de óleo por isso que a partir da década de 1950 até o início da década de 1980 surgiram várias empresas processadoras da amêndoa do babaçu constituindo a fase mais próspera da “economia babaçueira”. No período, 49 empresas de médio e de grande porte instalaram-se no Maranhão, produzindo óleo refinado e óleo industrial para abastecimento das indústrias alimentícias e de higiene e limpeza, além de torta e farelo, itens exportados exclusivamente para o exterior. A produção anual de óleo de babaçu no início dos anos 1980 girava em torno de 130 mil toneladas e era o principal item de exportação do estado (DOURADO; BOCLIN, 2008).

A partir dos anos 1980 devido à concorrência com óleo de palma vindo da Málasia e Indonésia a menores preços que o óleo do babaçu e a preferência por óleos menos saturados como o de soja levou a uma drástica redução no número

de empresas processadoras de amêndoas no Maranhão. Assim, a indústria do óleo de babaçu ficou limitada ao segmento de limpeza, higiene e cosmética.

A produção do óleo de babaçu para o setor comestível está estimada em aproximadamente 5,5 mil toneladas/ano, direcionada unicamente para o mercado nordestino enquanto o óleo industrial de babaçu para o segmento de higiene, limpeza e cosméticos, cujo mercado está concentrado na região sudeste do país, está em torno de 35 mil toneladas/ano. O mercado brasileiro de láuricos, óleos, ácidos e gorduras, está estimado em torno de 80 mil toneladas.

Segundo Almeida⁴ *et al* (2005 apud Rosa, 2011), com base no Censo Agropecuário de 2006 a exploração dos babaçuais naquele ano equivaleu a 62% da exploração vegetal do Maranhão incluindo a madeira para produção de carvão vegetal.

Jair do Amaral Filho em seu livro “A Economia Política do Babaçu” (1991) divide a economia do babaçu em três fases.

A primeira fase vai até o ano de 1911 quando se deu a primeira exportação de babaçu para Alemanha. Nessa fase o babaçu não tinha valor de mercado, ainda não era explorado de forma industrial e em escala comercial. O babaçu ainda não participava da economia maranhense como o algodão e o arroz. Seu uso resumia-se apenas no consumo próprio dos trabalhadores rurais que exploravam o coco.

A segunda fase ocorreu durante o período da Primeira Guerra Mundial quando o babaçu (amêndoa) adquiriu valor de mercado. Devido à guerra, a Europa necessitava de outros produtores de óleo que pudesse suprir o mercado oleaginoso europeu naquele momento de caos no mercado internacional. Essa fase foi denominada de “Fase da Hegemonia do Capital Comercial”.

Essa valorização do babaçu trouxe na época alguns impactos para a economia maranhense: gerou um fluxo razoável de renda que foi adicionado ao total da renda agregada do Maranhão minimizando o impacto da crise econômica que o Maranhão vivia devido ao declínio da produção do algodão além de financiar boa parte das importações realizadas pelo Estado e atraiu a atenção

⁴ ALMEIDA, Alfredo Wagner B. de; NETO, Joaquim S.; MARTINS, Cynthia Carvalho. Guerra Ecológica nos Babaçuais: o processo de devastação das palmeiras, a elevação do preço de commodities e aquecimento do mercado de terras na Amazônia. MIQCB: São Luís, Lithograf, 2005.

do proprietário de terra que via no babaçu uma nova fonte de renda e do pequeno produtor que via uma alternativa para conseguir meios de subsistência.

A terceira fase, “Fase da Hegemonia do Capital Industrial”, começou a tomar corpo na década de 50 quando cresceu o número de usinas produtoras de óleo no Estado. No ano de 1962 o capital industrial assumiu o comando das atividades relacionadas a extrato-indústria do babaçu.

2.1.2 Economia atual do babaçu

O babaçu não é uma planta cultivada, mas brota e rebrota em grande quantidade e velocidade além de ser muito resistente às queimadas, características que levam muitos a considerá-la uma praga no campo. Apesar de não ser domesticada, a palmeira do babaçu, representa um potencial econômico que evidencia-se primordialmente na quantidade e variedade de seus subprodutos e nas diversas possibilidades de exploração.

Apesar de tantas e tão variadas utilidades, por sua ocorrência não controlada do ponto de vista econômico e agrícola, o babaçu continua a ser tratado como um recurso marginal, permanecendo apenas como parte integrante dos sistemas tradicionais de subsistência (www.biodieselbr.com, visitado em 05/12/2013).

Sabe-se do potencial econômico do babaçu desde o início do século passado quando o coco babaçu era explorado pelo produtor rural para seu uso próprio.

Para se avaliar o estágio atual da economia do babaçu é necessário conhecer as condições de sua ocorrência, de sua exploração e comércio atuais.

Quando emergiu o conceito de desenvolvimento sustentável e a necessidade de cuidar dos recursos naturais visando preservá-los para as gerações futuras, a cadeia produtiva do babaçu voltou à cena da economia brasileira como uma economia que acolhe todas as expectativas econômicas, ambientais e sociais.

Segundo Rosa (2011), o processo produtivo do babaçu possui baixa produtividade por se tratar de uma economia extrativista realizada de forma

rudimentar e por possuir entraves na cadeia produtiva que vão desde o acesso e coleta do coco ao transporte, comercialização e processamento do coco. Etapas descritas mais detalhadamente em capítulo adiante.

A Lei nº 2.979, de 17 de julho de 1.969, conhecida como “Lei Sarney de Terras” previa a regularização da situação fundiária do Maranhão incentivando a ampliação de projetos agropecuários e agroindustriais. Ao legitimar milhares de terras públicas a particulares, contribuiu com a expansão da pecuária no Estado que acabou resultando na expulsão dos trabalhadores rurais do campo. A partir daí as quebradeiras de coco começaram a ter dificuldades para coletar o coco nas terras agora pertencentes aos grandes fazendeiros (RÊGO; ANDRADE, 2006).

Sendo o Maranhão o estado que apresenta maior percentual de sua população vivendo na área rural (37%) dentre os estados brasileiros, a cultura extrativista do babaçu torna-se relevante para a economia do estado.

O gráfico 1 abaixo mostra que até o ano de 1991 a população rural do estado do Maranhão era maior que a urbana e que somente a partir da metade da década de 1990 que a população urbana começou a aumentar, alcançando em 2010 63%.

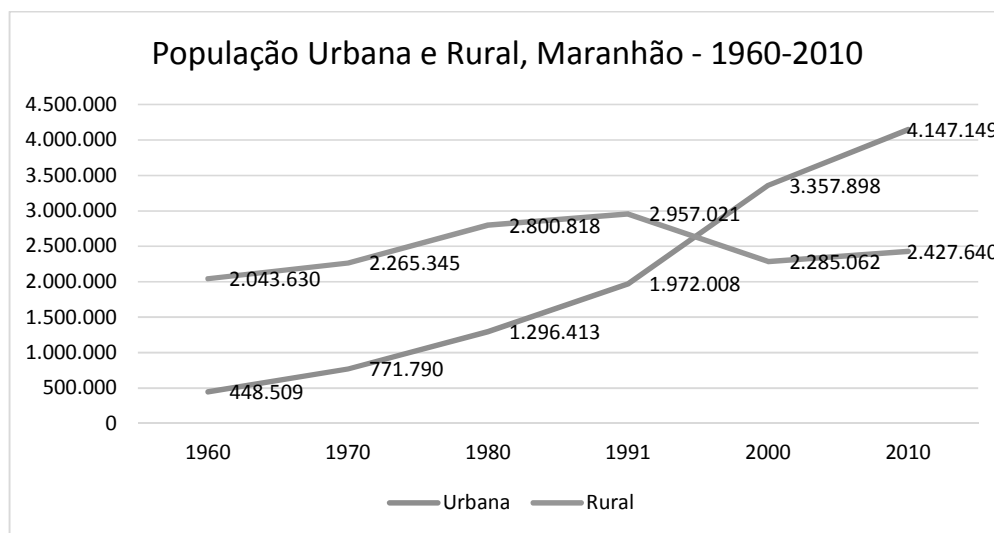


GRÁFICO 1-POPULAÇÃO URBANA E RURAL, MARANHÃO – 1960-2010
FONTE: CENSO IBGE (2010)

De acordo com a publicação do IBGE, Produção da Extração Vegetal e Silvicultura, 2011, o Maranhão se mantém na posição de maior produtor de

amêndoas de babaçu do Brasil concentrando 93,8% da produção nacional em 2011 (102.499 toneladas).

Quando comparada com a produção registrada nos anos anteriores verifica-se uma tendência de queda gradual na produção como pode ser verificado na tabela abaixo.

TABELA 1– PRODUÇÃO DE AMÊNDOS DE BABAÇU (EM TONELADAS), BRASIL E MARANHÃO – 1990-2011

ANO	BRASIL	MARANHÃO
1990	188.718	132.577
1991	181.657	122.593
1992	168.717	106.160
1993	127.392	99.562
1994	107.515	94.531
1995	99.263	87.956
1996	127.308	114.730
1997	122.519	112.783
1998	122.077	112.779
1999	119.664	110.877
2000	116.889	108.043
2001	114.563	106.016
2002	113.935	105.357
2003	113.395	104.466
2004	118.723	109.982
2005	119.031	111.730
2006	117.150	110.418
2007	114.874	108.745
2008	110.636	104.479
2009	109.299	102.777
2010	106.055	99.460
2011	102.499	96.160

FONTE: IBGE - PRODUÇÃO DA EXTRAÇÃO VEGETAL E DA SILVICULTURA

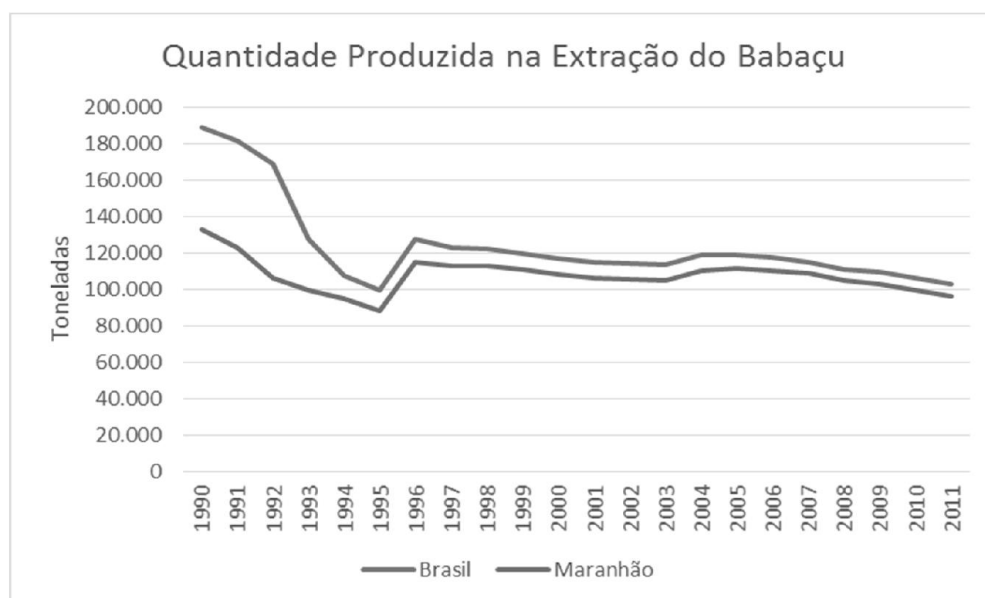


GRÁFICO 2-PRODUÇÃO DE AMÊNDOAS DE BABAÇU: BRASIL E MARANHÃO – 1990-2011
 FONTE: CENSO IBGE (2010)

TABELA 2- VALOR DA PRODUÇÃO DE AMÊNDOAS DE BABAÇU, BRASIL E MARANHÃO - 1990-2011

ANO	BRASIL	MARANHÃO
1990	2.053.619	1.427.497 ⁽¹⁾
1991	15.053.384	11.625.517 ⁽¹⁾
1992	215.643.034	119.957.529 ⁽¹⁾
1993	3.636.940	2.706.487 ⁽²⁾
1994	28.497	25.148 ⁽³⁾
1995	26.318	23.321
1996	36.541	32.604
1997	37.742	34.788
1998	40.193	37.311
1999	48.520	45.279
2000	45.497	42.051
2001	43.595	40.141
2002	65.222	58.925
2003	77.328	70.314
2004	95.069	86.508
2005	98.892	92.438
2006	102.214	96.235
2007	113.268	107.009
2008	115.636	109.140
2009	121.351	114.101
2010	130.940	123.292
2011	142.208	133.345

FONTE: IBGE - PRODUÇÃO DA EXTRAÇÃO VEGETAL E DA SILVICULTURA, 2011

(1) Mil cruzeiros

(2) Mil cruzeiros reais

(3) A partir de 1990 em mil reais

2.2 O BABAÇU

2.2.1 Ocorrência, características e produtos

Babaçu (*Orbignya spp*) é um termo de origem indígena que significa “coco grande”. Essa denominação é conhecida comercialmente tanto para a palmeira como para seus produtos: o coco e a amêndoa.

Muito antes da chegada dos colonizadores o babaçu já era usado pelos índios no fabrico de esteiras, tapetes e “cofos” usados para o transporte e para guardar alimentos, porém foram os escravos que vieram da África que começaram a utilizar o óleo da amêndoa na alimentação (AZEVEDO, 2003).

O babaçu cresce espontaneamente pelos Estados do Acre, Rondônia, Amazonas, Pará, Maranhão, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Bahia, Mato Grosso, Goiás, Tocantins, Minas Gerais, Espírito Santo e ocasionalmente São Paulo. Os Estados do Maranhão, Piauí, Mato Grosso, Tocantins e Minas Gerais concentram as maiores extensões de babaçuais, porém a extração das amêndoas se dá principalmente no Maranhão, Piauí e Tocantins. Sendo o Maranhão o Estado que apresenta maior cobertura com cerca de 9 milhões de hectares. A densidade média de palmeiras por hectare é de 250 palmeiras podendo alcançar em algumas regiões até 500 palmeiras por hectare. Destaca-se, também, a ocorrência da palmeira do babaçu em outros países das Américas, como México e Bolívia, cuja maior ocorrência é registrada em Santa Cruz de La Sierra, fronteiras com os estados brasileiros do Acre e Rondônia (EMBRAPA, 1984).

A figura abaixo mostra a ocorrência do babaçu no Brasil (adaptado de LORENZI⁵, 2010 apud CARAZZA *et al.* 2012).

⁵ LORENZI, H. Flora brasileira Lorenzi: Arecaceae (palmeiras). 1 ed. São Paulo: Nova Odessa, 2010, 367p.



FIGURA 1 - OCORRÊNCIA DO BABAÇU NO BRASIL
FONTE: CARAZZA *et al* 2012

O Estado do Maranhão está localizado na região Nordeste do Brasil, abrange uma área de 331.983 km². No Estado encontra-se uma vasta biodiversidade decorrente da presença de um grande conjunto de biomas, destacando-se dentre eles: a vegetação de babaçu, o cerrado, a floresta amazônica, as regiões de campos inundáveis e as áreas de mangue.

Segundo Ribeiro (2010), o Estado do Maranhão possuía originalmente uma cobertura de babaçu de cerca de 120.000 km², ou seja, 36% do território maranhense era coberto por babaçuais. No início da década de 1980 essa área foi reduzida para 100.000 km², 30% do território, e mais recentemente para 90.000 km², 27% do território.

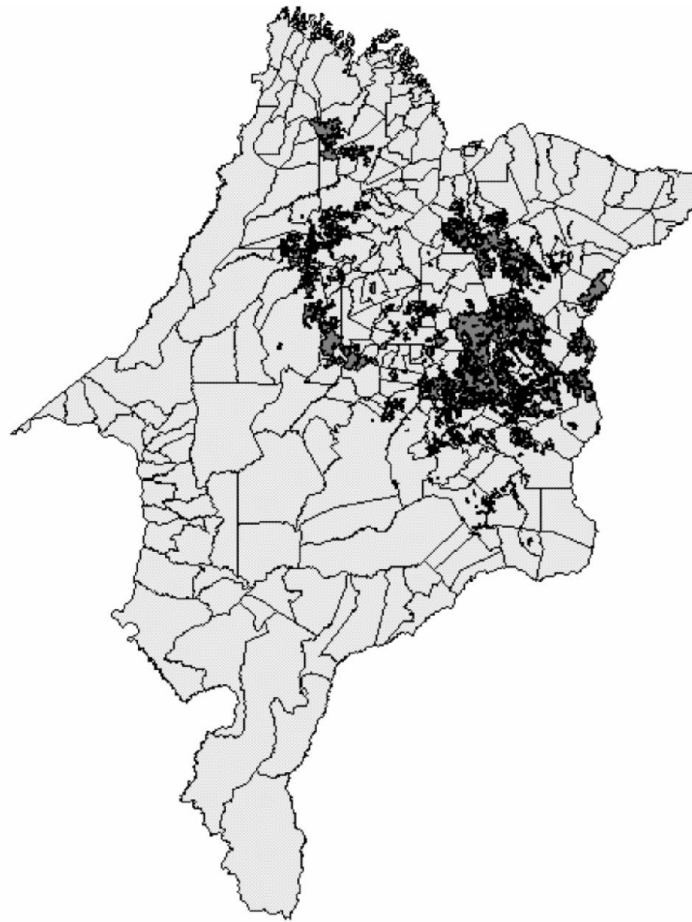


FIGURA 2- OCORRÊNCIA DE BABAÇU DENSO NO ESTADO DO MARANHÃO. ÁREA: 18.089 KM² (103 MUNICÍPIOS)
FONTE: EMBRAPA MONITORAMENTO POR SATÉLITE (2000)

As áreas com babaçuais foram sendo substituídas principalmente pela implantação de pastagens para suportar a pecuária. Essa substituição no uso da terra e consequentemente na paisagem traz importantes impactos ao meio ambiente.

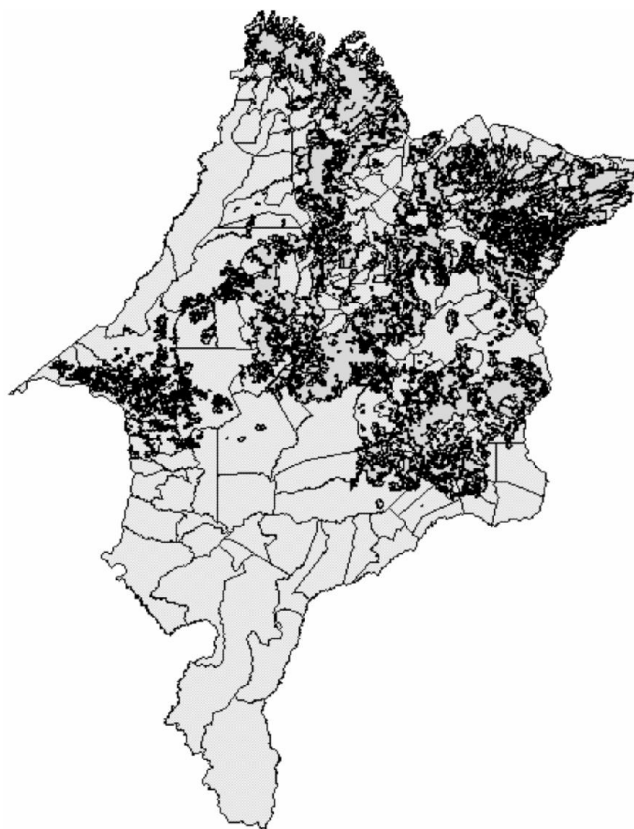


FIGURA 3- ASSOCIAÇÃO DE ÁREAS DE PASTAGEM MAIS VEGETAÇÃO ABERTA COM BABAÇU. ÁREA: 76.846 KM² (197 MUNICÍPIOS)
FONTE: EMBRAPA MONITORAMENTO POR SATÉLITE (2000)

Para o seu bom desenvolvimento e crescimento, a palmeira do babaçu necessita de temperatura elevada e uniforme além de outro importante elemento climático, a chuva.

A palmeira do babaçu distingue-se das demais palmeiras que ocorrem no Brasil pela sua exuberância e seu porte altivo. Atinge uma altura que varia de 15 a 20 metros. Apresentam de 15 a 20 folhas arqueadas que podem alcançar até 8 metros de comprimento por 20 cm de largura.

Segundo o Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) apesar de a safra do babaçu ocorrer entre os meses de setembro e março, é possível colher o babaçu durante o ano inteiro devido à grande extensão e dispersão da floresta e à grande resistência do coco ao tempo. Wilhelms (1964), observa que a produtividade da palmeira do babaçu, a quantidade de cocos por cacho e de cachos por palmeira, depende das condições de clima, solo e densidade em que a palmeira encontra-se e de sua idade. A falta de luz e ar devido à grande densidade da mata reduz drasticamente o tamanho dos cocos e o teor oleífero

das amêndoas. A alta densidade pode deixar a palmeira improdutiva, estas árvores são denominadas de “capoteiros”.

A mata dos babaçuais é considerada uma formação secundária, pois, logo após uma grande queimada seus cocos germinam e as “pindovas” - palmeirinhas novas – desenvolvem-se de forma vigorosa. Sabe-se que o babaçu é uma espécie extremamente resistente, imune aos predadores de sementes e tem uma grande capacidade e velocidade de regeneração. O babaçu pode ocorrer na floresta de forma isolada ou em áreas abertas, porém, é encontrado com mais frequência em áreas degradadas onde é considerada pioneira e dominante. A presença do babaçu está fortemente associada com áreas antropizadas quando o homem coloniza antigas formações florestais desmatadas (WALTER, 2006).

Na terminologia regional a palmeira do babaçu possui três estágios de desenvolvimento e em cada um deles pode-se explorar diferentes subprodutos.

Das pindoveiras, como são chamadas as palmeiras no seu primeiro estágio de vida, de 1 a 5 anos, são retiradas as folhas ou “pindovas”. Essas são colocadas para secar e depois são usadas como cobertura de casas ou para fabricar esteiras, cestos, chapéus, abanos e artesanatos.

No estágio seguinte, de 6 a 8 anos, é extraído do tronco da palmeira, um saboroso e nutritivo palmito muito apreciado pela população nativa. Estima-se que de cada palmeira pode-se retirar até 5 kg de palmito (PALMITO, 2013).

Segundo o relatório do Ministério do Meio-Ambiente, a palmeira começa a frutificar a partir do seu oitavo ano de idade quando ela se torna adulta e alcança sua produção máxima aos 15 anos de idade. Tem vida média de 35 anos, porém segundo Wilhelms (1964), a palmeira pode atingir até os 200 anos.

Produz durante o ano inteiro de 3 a 6 cachos de 1 a 2 metros de comprimento. Cada cacho possui em média 250 cocos, variando de 150 a 350 cocos, e cada coco possui, no geral, 3 amêndoas.

Segundo Ferreira (1999), em sua dissertação de mestrado, para garantir a maior produção possível em todos os estágios de desenvolvimento do babaçu é necessário fazer-se um manejo sustentável das palmeiras. Sugere que para manter a floresta em estado de equilíbrio e com produtividade máxima é necessário que permaneçam em um hectare a seguinte relação entre o total de palmeiras e seus estágios de desenvolvimento: 55% de pindoveiras, 11% de palmito e 18% de palmeiras.

Para Wilhelms (1964), a riqueza que representa a palmeira de babaçu evidencia-se no fato de que vários produtos podem derivar dela. Porém, apesar das inúmeras potencialidades do babaçu, desde a geração de energia até o artesanato, proporcionando diversas atividades econômicas, desde aquela época, o interesse precípua da exploração do babaçu concentra-se nas amêndoas de onde se extrai seu produto de maior importância econômica: o óleo de babaçu.

O coco babaçu que possui entre 90 e 280 g é constituído de casca que possui três camadas: epicarpo (externa), mesocarpo (intermediária) e endocarpo (interna) e amêndoas. Segundo Almeida⁶ et al (1975 apud Pavlak et al, 2007), o conjunto das três camadas denominada de casca corresponde aproximadamente a 93% do peso total do coco e as amêndoas aos 7 % restantes.

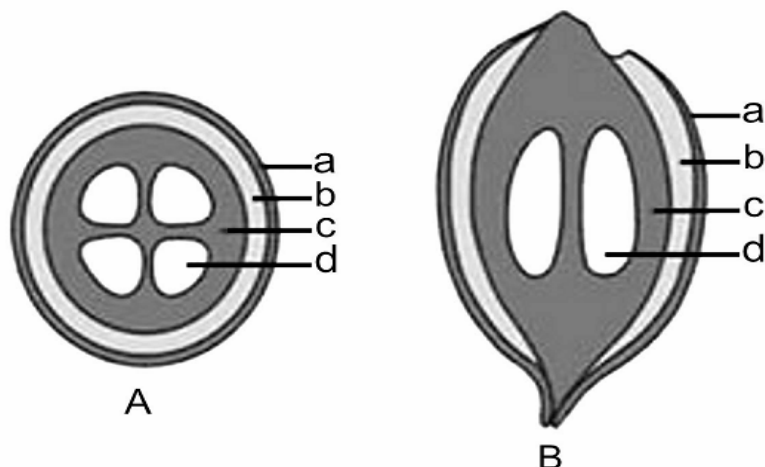
O epicarpo representa de 12 a 18 % do coco, é a camada mais externa, é rija e fibrosa. O epicarpo pode ser usado como adubo orgânico, na confecção de produtos de artesanato, como biomassa para produção de biocombustível ou para queima direta em caldeiras.

O mesocarpo é a camada logo abaixo do epicarpo, tem de 0,5 a 1,0 cm de espessura e representa de 17 a 22 % do fruto. O mesocarpo é composto principalmente de amido, chega a ter até 60 % em sua composição. É muito usado na fabricação de uma farinha nutritiva para alimentação humana.

O endocarpo, a camada mais interna do coco, representa entre 52 a 60% do coco. Possui alto poder calorífico e pode ser usado para fabricar carvão de excelente qualidade superior ao carvão industrial.

A figura abaixo apresenta os cortes transversais e longitudinais de um coco de babaçu.

⁶ ALMEIDA, E. P. de. et al. O amido de coco babaçu: nova agroindústria. Informativo INT, Rio de Janeiro: v. 8, n. 7, p. 2-7, abr./jun. 1975.



Corte transversal (a) e longitudinal (b) e componentes do babaçu:
a – epicarpo; b – mesocarpo; c- endocarpo; d – amêndoa.

FIGURA 4-CORTES TRANSVERSAIS E LONGITUDINAIS DO COCO BABAÇU
FONTE: TEIXEIRA (2005)

Ainda, de acordo com Teixeira (2005), é na amêndoa que se concentra o maior interesse econômico de toda palmeira. A quantidade mais comum de amêndoas por coco é entre 3 e 4, porém existem regiões, como Minas Gerais, que devido ao maior espaçamento entre as palmeiras podem apresentar cocos com até 8 amêndoas. A amêndoa é composta por quase 60% de óleo do babaçu, usado em vários setores desde o alimentício até o uso como combustível. O conteúdo restante é a torta que resulta do processo de extração do óleo.

Na alimentação humana o óleo de babaçu pode substituir a banha de porco e o azeite de oliva, porém o uso do óleo de babaçu para fins comestíveis tem sofrido grande declínio nos últimos anos devido a preferência dos consumidores por óleos e gorduras não saturados. Na saboaria o óleo pode ser usado na produção de sabões e de cremes de barbear. Serve também para fabricação de perfumes, plásticos, artigos de limpeza além de ser usado como lubrificantes bem como combustível. Segundo Santos (2008a) o óleo extraído das amêndoas do coco babaçu por ter composição predominantemente de triglicerídeos de ácido láurico, apresenta excelentes qualidades para produção de biodiesel.

A figura abaixo apresenta um esquema dos subprodutos do babaçu.

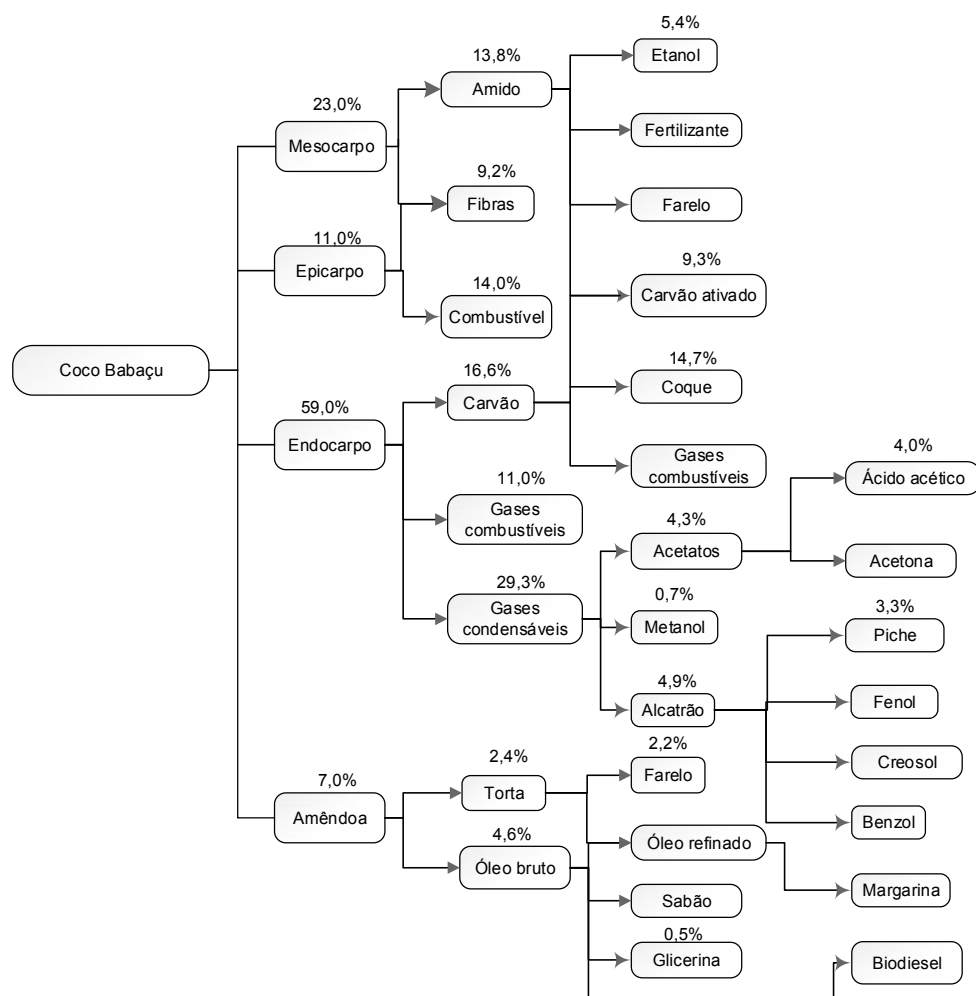


FIGURA 5-SUBPRODUTOS DO BABAÇU
 FONTE: SANTOS (2008a)

2.2.2 Cadeia produtiva do babaçu

Até a sua transformação em biodiesel, o óleo do babaçu passa pelas seguintes fases que compõem a sua cadeia produtiva: coleta do coco babaçu na floresta, armazenamento do fruto, transporte do coco, secagem do coco, extração da amêndoa, transporte da amêndoa; processamento da amêndoa, produção do óleo bruto do babaçu e transformação em biodiesel.

A etapa do plantio da palmeira não se aplica ao babaçu por se tratar de uma espécie que não é cultivada. O babaçu não é uma espécie domesticada,

brota e rebrota de forma natural e muito rápida sem necessitar do auxílio do homem para se reproduzir na natureza (CARVALHO, 2007).

As atividades da cadeia produtiva do óleo de babaçu são classificadas em quatro etapas. A coleta, o armazenamento, o transporte, a secagem do coco e a extração da amêndoa que ocorrem no mesmo local e consecutivamente, pertencem à primeira etapa. A segunda etapa é o transporte da amêndoa, a próxima etapa consiste no processamento da amêndoa e na produção do óleo do babaçu e finalmente a quarta etapa é a transformação do óleo em biodiesel.

Foram descritas as quatro etapas, porém, a análise exergoeconômica foi realizada somente na última etapa em que ocorre a produção do biodiesel do babaçu obtido através do processo de transesterificação. Essa etapa será o volume de controle (VC) a ser estudado.

Todos os dados referentes ao processo de produção do biodiesel do babaçu tais como a planta de produção de biodiesel e os dados físico-químicos do óleo e do biodiesel do babaçu foram retirados da literatura.

2.2.2.1 Primeira etapa: coleta, armazenamento, transporte, secagem do coco e extração da amêndoa.

A coleta do coco babaçu é feita de forma manual. É recomendado coletar os cocos maduros quando começam a cair no chão. Esses cocos produzem um óleo de melhor qualidade. A quebradeira, pelo seu conhecimento, sabe a localização das palmeiras que produzem mais cocos. Elas evitam a exploração de todas as palmeiras de uma mesma área e coletam os frutos das palmeiras que acumulam o maior número de cocos ao seu redor e deixam as palmeiras que produzem menos frutos para fornecerem alimento para os animais e para a perpetuação da espécie.

É possível usar uma vara para “cutucar” o cacho para ajudar a desprender o coco maduro que ainda não caiu, mas não é uma prática recomendada pois pode arrancar o cacho inteiro o que além de desperdiçar os cocos verdes ainda pode comprometer a produção de coco no ano seguinte.

A coleta dos frutos requer alguns cuidados básicos. Para a produção de óleo de melhor qualidade as quebradeiras selecionam os frutos e sementes saudáveis e tem o cuidado de não coletar frutos ou sementes que apresentem sinais de degradação, furos ou germinação. Depois, higienizam com água limpa antes de transportar para o local de armazenamento, a fim de eliminar dos frutos e sementes os micro organismos das florestas, especialmente do solo, que podem contribuir para seu processo de degradação.

A foto 1 abaixo mostra como é feita a coleta e a seleção dos cocos que caíram.



FOTO 1-QUEBRadeiras COLETANDO E SELECIONANDO OS COCOS NA FLORESTA
FONTE: CARAZZA *et al* (2012)

O coco coletado é selecionado para diferentes finalidades. Conforme pode-se verificar na figura abaixo, os cocos mais claros são os recém caídos e são ideais para extrair o seu mesocarpo que é usado para a fabricação de uma farinha nutritiva muito usada como complementação alimentar para as crianças. Os cocos escuros, que caíram há algum tempo, são usados para produção de óleo. Os cocos furados ou roídos podem ser usados para fabricar carvão.

A figura abaixo mostra as diferentes qualidades dos cocos.

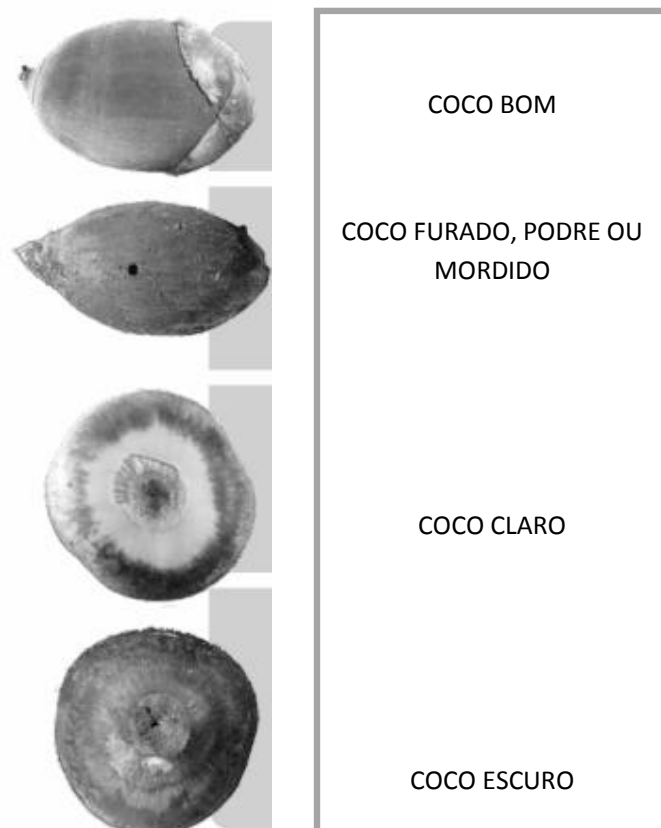


FIGURA 6-DIFERENTES QUALIDADES DOS COCOS
 FONTE: GOMES *et al.*, 2012

Após a coleta, os cocos são transportados nos próprios “cofos”, um tipo de cesto feito das folhas secas retiradas das pindovas (palmeira em estágio inicial). Os cocos são acumulados ao pé de alguma palmeira ou outro local protegidos do sol e ali mesmo são quebrados e as amêndoas extraídas. Esse trabalho de coleta e extração das amêndoas é realizado por mulheres, as “quebradeiras”, e por crianças. A extração das amêndoas ainda hoje é feita de forma rudimentar e apesar do primitivismo exige grande habilidade e paciência. As quebradeiras, sentadas no chão, prendem o machado debaixo de uma das pernas e quebram o coco batendo com um porrete.

As fotos abaixo mostram na sequência: local onde cocos são levados para extração das amêndoas (FOTO 2); palmeira carregada de coco (FOTO 3). A foto 4 mostra como é feita a quebra do coco, normalmente, com as mulheres sentadas ao chão sem qualquer proteção e a foto 5, o detalhe do coco sendo marretado no machado.



FOTO 2 - QUEBRA DO COCO NA
FLORESTA
FONTE: CARAZZA *et al* (2012)



FOTO 4 - QUEBRA DO COCO
FONTE: PARENTE, (2010)



FOTO 3 - PALMEIRA DE BABAÇU
FONTE: CARAZZA *et al* (2012)



FOTO 5 - DETALHE DA QUEBRA DO COCO
FONTE: PARENTE (2010)

De acordo com Wilhelms (1964), uma quebradeira tem um rendimento médio, durante 8 horas de trabalho, de 5 a 10kg de amêndoas.

Apesar de 300 mil famílias, aproximadamente, suprirem suas necessidades com a cultura extrativista do babaçu, essa atividade sempre foi complementar à agricultura e considerada pelas famílias um recurso alternativo de geração de renda uma vez que a safra do babaçu ocorre entre os meses de setembro a março no período da entressafra do milho e da soja.

Segundo Porto (2004), vários esforços têm sido empreendidos para construir um equipamento para a quebra mecânica do babaçu a fim de alcançar o aproveitamento integral do coco bem como de aumentar a produção de amêndoas. Até hoje, nenhum deles foi satisfatório, por razões técnicas, administrativa ou financeira.

As amêndoas são colocadas temporariamente em sacos de ráfia somente para o transporte até o local onde serão processadas para fabricação do óleo ou da torta. É necessário ter cuidado para não deixar as amêndoas muito tempo nos sacos pois podem rancificar e assim perder o valor comercial.

2.2.2.2 Segunda etapa: transporte da amêndoa.

As amêndoas são levadas até os pequenos comerciantes da região que comprem ou trocam as amêndoas por gêneros alimentícios e depois vendem para a indústria (BARBIERI, 2004).

O transporte até o quitandeiro é feito em jacás (cestos grandes) ou cofos (cestos pequenos) usando pequenos animais de carga ou as próprias quebradeiras levam na cabeça como mostram as fotos 6 e 7.



FOTO 6 - TRANSPORTE USANDO
PEQUENOS ANIMAIS
FONTE: CARAZZA *et al* (2012)



FOTO 7 - QUEBRADEIRAS CARREGANDO
OS COCOS
FONTE: CARAZZA *et al*. (2012)

A produtividade das quebradeiras de coco é, em geral, baixa pois todo processo produtivo é ainda muito rudimentar, com entraves desde o acesso e a coleta até a comercialização e transporte (ROSA, 2011).

2.2.2.3 Terceira etapa: processamento da amêndoa e a produção do óleo bruto do babaçu.

Primeiramente é feito uma seleção das amêndoas. As amêndoas quebradas, arranhadas ou que ficaram muito tempo armazenadas rancificam e se tornam impróprias para a produção de óleo para consumo alimentício e cosmético, perdendo assim valor econômico.

O óleo de babaçu pode ser obtido de forma manual ou industrial, por extração mecânica ou através de solvente. Artesanalmente, as quebradeiras usam o processo da fervura para extrair o óleo. As amêndoas são trituradas em um pilão, forrageira ou moinho para facilitar o cozimento que amolece as amêndoas trituradas e facilita a liberação do óleo.

O processo de extração mecânica de óleos vegetais compreende as fases de limpeza da semente, descascamento, pesagem, moagem, cozimento,

prensagem, filtração de óleo e moagem da torta (massa). O processo de extração de óleo vegetal em micro-usina torna possível trabalhar com diversas sementes oleaginosas (principalmente aquelas com altos teores de óleo).

O dossiê técnico elaborado pelo Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília fez uma descrição detalhada das características de cada uma dessas fases e serão apresentadas a seguir:

1. Limpeza da semente: a semente a ser processada deve estar livre de matérias estranhas que podem prejudicar os equipamentos e reduzir o rendimento de óleo. São utilizadas peneiras.
2. Descascamento de sementes: são utilizados equipamentos para retirada das cascas como quebradores e peneiras de separação.
3. Pesagem: é realizada para controle do rendimento obtido. Pode ser realizada antes do descascamento, mas o volume será maior.
4. Moagem: utilizada para facilitar o cozimento e a prensagem. A quebra do descascamento pode ser suficiente em alguns casos. Em sementes com altos teores de óleo, pode-se dispensar a moagem.
5. Cozimento: realizada em tachos cozedores, onde o controle da temperatura, umidade e o tempo que a semente permanece no equipamento tem por finalidade liberar as partículas de óleo contidas nos invólucros celulares. O cozimento controlado também permite eliminar as toxinas. O cozedor é construído com câmaras de vapor saturado, entretanto, no caso de pequenas produções, pode ser realizado no fogo direto, sem a necessidade de caldeira para geração de vapor.
6. Prensagem: pressão para expulsão do óleo. Pode ser contínua ou descontínua. Na prensagem contínua a massa é comprimida por um eixo helicoidal que gira dentro de um recipiente com aberturas por onde sai o óleo. Na prensagem descontínua a massa é prensada por um cilindro hidráulico dentro do recipiente. Esse último é muito utilizado na extração de óleo de mamona "a frio", pois seu funcionamento permite operar a baixas temperaturas.
7. Filtração do óleo: partículas da massa presentes no óleo devem ser separadas antes da estocagem. Utiliza-se filtro prensa, filtro de placas verticais e, eventualmente, peneiras vibratórias.

8. Moagem da torta: após a extração do óleo, a massa residual (torta) pode ser moída para homogeneizar a sua granulometria. A moagem é feita em moinho tipo martelo com telas reguláveis.

A obtenção do óleo por meio de solvente é o processo mais caro porém mais eficiente na extração pois o teor residual de óleo na torta é mais baixo. Nesse processo as plantas são imersas no solvente adequado (acetona ou qualquer outro derivado do petróleo), e a separação realiza-se quimicamente, pela destilação em temperaturas especiais que causam somente a condensação do óleo e não dos solventes. Neste caso, os óleos obtidos geralmente não são usados em aromaterapia, pois geralmente contêm vestígios do solvente (CARVALHO, 2007).

A figura abaixo mostra o esquema produtivo da extração do óleo babaçu.

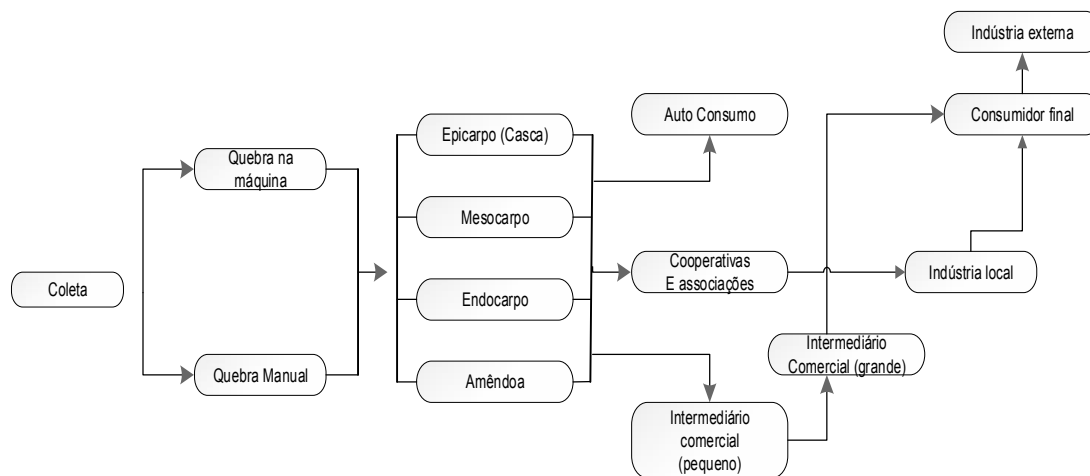


FIGURA 7 -PROCESSO PRODUTIVO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO BABAÇU

FONTE: ROSA (2011)

2.2.3 Características do óleo babaçu

Os óleos vegetais são compostos por ácidos graxos de cadeias curtas, como o ácido láurico, presente em grande quantidade no óleo do babaçu (Tabela 3). A predominância do ácido láurico no óleo de babaçu faz desse óleo um dos mais indicados para produção de biodiesel pois garante melhor rendimento ao processo de transesterificação, uma vez que a interação com o agente

transesterificante e o catalisador é mais eficaz de modo que se obtém um produto com excelentes características físico-químicas principalmente quando o catalisador utilizado no processo é heterogêneo.

Ainda não existe, no Brasil, um órgão que regule a qualidade de óleos e gorduras para produção de biodiesel. Porém, a Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamenta a identidade e a qualidade do óleo babaçu para o consumo humano. As tabelas abaixo estabelecem a composição do óleo babaçu (TABELA 3) e as suas propriedades físico-químicas (TABELA 4).

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU, CONTRIBUIÇÃO E NOMENCLATURA

ÁCIDOS	COMPOSIÇÃO	CONTRIBUIÇÃO	NOMENCLATURA
C 8:0	2,6 - 7,3	5,0	Caprílico
C 10:0	1,2 - 7,6	6,0	Cáprico
C 12:0	40 - 55	44,0	Láurico
C 14:0	11 - 27	17,0	Mirístico
C 16:0	5,2 - 11	8,0	Palmítico
C 18:0	1,8 - 7,4	4,0	Estearico
C 18:1	2,0 - 9,0	14,0	Oléico
C 18:2	1,4 - 6,6	2,0	Linoléico

FONTE: ANVISA (1999)

O óleo do babaçu é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados, porém por apresentar um percentual de 84,4 a 96,6% de ácidos graxos saturados em sua composição, o óleo babaçu é classificado como um óleo saturado. (MOUZINHO, 2007).

TABELA 4 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE BABAÇU

PROPRIIDADES	LIMITES
Massa específica, 40°C/25°C	0,911 - 0,914
Índice de refração (n D 40)	1,448 - 1,451
Índice de saponificação	245 - 256
Índice de iodo (Wijs)	10 - 18
Matéria insaponificável, g/100g	Máximo 1,2%
Acidez (g de ácido oleico/100g)	
Óleo de babaçu	Máximo 0,3%
Óleo de babaçu bruto	Máximo 5,0%
Índice de peróxido, meq/kg	Máximo 10

FONTE: ANVISA (1999)

Luz *et al* (2011), também, caracterizaram físico-quimicamente o óleo de babaçu em seu trabalho e propuseram uma tabela comparando com outras duas pesquisas, conforme a tabela 5 abaixo:

TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO BABAÇU POR LUZ *et al* (2011)

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	ÓLEO BRUTO DE BABAÇU	CODEX STAND 210 1999	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2007
Índice de acidez (mg KOH/g)	3,75 ± 0,05	Máx. 5 %	3,31 - 3,38
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg)	0,40 ± 0,03	-	0,0
Umidade(%)	0,17 ± 0,05	-	-
Índice de iodo (Wjs)	17,03 ± 0,05	10 - 18	-
Índice de saponificação (mg KOH/g)	189,8 ± 0,01	245 - 246	164 – 252
Densidade relativa a 25°C (g/mL)	0,914 ± 0,03	0,914 - 0,917	0,918 - 0,924

FONTE: LUZ *et al.* (2011)

2.3 HISTÓRICO DO PETRÓLEO E DO BIODIESEL NO BRASIL E NO MUNDO

O objetivo deste tópico é dar uma visão geral de como se deu a evolução da indústria do petróleo e sua interação na economia nacional e mundial desde o seu surgimento até a atual necessidade de se buscar alternativas menos poluentes e mais sustentáveis para a matriz energética brasileira, como os biocombustíveis.

A palavra petróleo vem do latim “petra” + “oleum” que em português torna-se “óleo de pedra”. O petróleo já foi conhecido por uma variedade de nomes, entre eles: betume, asfalto, alcatrão, lama, resina, azeite, nafta, óleo de rocha, bálsamo da terra, piche de Trinidad, pez de Barbados, etc.

O uso do petróleo, ao contrário do que se possa pensar, não começou com o advento da Revolução Industrial, ele vem sendo usado pelo homem desde a Antiguidade. Três mil anos antes de Cristo, na Mesopotâmia, há relatos de fendas e fissuras de onde aflorava uma substância pastosa conhecida como betume. Diodoro, um historiador grego, no primeiro século antes de Cristo escreveu sobre a indústria do betume: “Muitos milagres inacreditáveis ocorrem na Babilônia, mas não há nenhum igual à grande quantidade de asfalto lá

existente". Os egípcios usavam o petróleo para pavimentação, para impermeabilização de construções e para embalsamar corpos. Os romanos faziam armas de guerra (lanças incendiárias). Nas Américas, os índios pré-colombianos usavam o betume para impermeabilizar potes de cerâmica (YERGIN, 2010).

A Bíblia traz diversas citações ao betume, ou ao azeite, em seus livros:

"Faze para ti uma arca de madeira resinosa: farás compartimentos na arca, e a calafetarás por dentro e por fora com betume" (Gênesis, 6:14).

"...não podendo mais escondê-lo, tomou uma arca de junco e a untou com betume e pez; e pondo nela o menino, a pôs no juncos à borda do rio" (Êxodo, 2:3).

A Bíblia narra, também, que Salomão usou argamassa à base de petróleo na construção de seu templo e Heródoto narra em suas histórias sobre o uso do petróleo na argamassa usada na construção dos legendários Jardins Suspensos da Babilônia e que o mesmo era usado pelo Imperador Nabucodonosor na pavimentação das estradas de seus domínios. O betume provavelmente também foi usado como impermeabilizante, como era costume na época, na Arca de Noé e no cesto de Moisés (NEIVA, 1983).

Porém, somente após a década de 1850, momento em que o mundo vivia a plenitude da Revolução Tecnológica que o petróleo passou a ter destaque na economia e a partir daí a indústria petrolífera desenvolveu-se tornando o petróleo um bem de primeira necessidade.

Na década de 1850 um grupo de empresários, entre eles o professor e advogado de Nova Iorque, George Bissel e o banqueiro James Townsend, contratou um proeminente professor de química da Universidade de Yale, professor Benjamin Silliman Jr., para encarregar-se de um projeto de pesquisa que iria analisar as propriedades iluminante e lubrificante de uma substância conhecida como óleo de pedra.

Em viagem, passando pelo oeste do estado da Pensilvânia nos Estados Unidos, George Bissel viu que esse óleo de pedra estava sendo explorado de forma primitiva por uma pequena indústria da região e era usado como remédio, para aliviar todo tipo de dor, desde uma dor de cabeça até reumatismo e hidropsia, e também para tratar ferimentos em animais.

Porém, Bissel sabia que tal óleo viscoso e negro era inflamável e vislumbrou que ele poderia ser usado como um novo iluminante capaz de competir no mercado com o “óleo de carvão”, o querosene⁷.

Assim, seguindo sua intuição e de posse do relatório entusiasmado do professor Silliman resultante da sua pesquisa sobre o potencial do óleo de pedra, Bissel convenceu o grupo de investidores de sua ideia e atraiu mais capital para seu empreendimento que ficou conhecido como Pennsylvania Rock Oil Company.

A Revolução Industrial intensificava a demanda por uma iluminação artificial melhor do que o pavio embebido em gordura animal ou óleo vegetal, acessível à maioria, e mais barato que o óleo de cachalote, tido como de alta qualidade porém cada vez mais escasso e caro devido ao aumento da demanda que dizimava os cardumes de baleia.

A ideia de Bissel para suportar essa crescente demanda foi de adaptar a técnica usada na perfuração de poços de sal para a extração do óleo bombeando-o para fora da terra. O grupo, porém, precisava de um homem de confiança que pudesse liderar esse processo de compra de maquinário, contratação de pessoal e acompanhamento da extração do óleo.

Foi nessa oportunidade que o banqueiro Townsend convenceu Edwin L. Drake, um ex-maquinista de trem de ferro aposentado por razões de saúde e com quem Townsend passava as tardes conversando sobre o óleo de pedra, a se juntar ao ideal do grupo. Townsend enviou Drake à Titusville, uma pequena e pobre cidade no noroeste da Pensilvânia. Seu primeiro trabalho foi de regularizar o título da área de prospecção do petróleo que ficava em uma fazenda que tinha um manancial do óleo.

Posteriormente foi fundada pelos investidores uma nova companhia, a Sêneca Oil Company, com Drake como agente geral.

Na tarde de sábado de 27 de agosto de 1859, o americano Edwin L. Drake, perfurou o primeiro poço em Titusville, na Pensilvânia, Estados Unidos, a 21 metros de profundidade a broca atingiu uma fenda com uma produção inicial

⁷ Querosene, (keros e elaion, palavras gregas que significam cera e óleo respectivamente) um óleo de boa qualidade, extraído do asfalto ou de substâncias similares. O doutor canadense Abrahan Gesner foi quem desenvolveu o processo de extração do querosene.

de 20 barris/dia. Drake havia encontrado o óleo. A notícia se espalhou e começou a corrida pela compra de terras e perfuração de poços. Iniciando, então, a história moderna do petróleo no mundo (SOUZA,2006; YERGIN, 2010).

Após 5 anos da descoberta de Drake, já haviam 543 companhias constituídas nos Estados Unidos em busca do petróleo. Essa busca desenfreada pelo ouro negro aumentou drasticamente a sua produção de cerca de 450 mil barris em 1860 para 3 milhões de barris em 1862 levando a uma flutuação no preço de US\$ 20,00 em 1859 passando por US\$ 10,00 em janeiro de 1861 despencando para US\$ 0,50 em junho alcançando US\$ 0,10 no final do ano de 1861. Em 1862 a grande demanda logo alcançou com o suprimento armazenado e no final do ano os preços elevaram para 4,00 US\$ o barril (BADDOUR⁸, 1997 *apud* SOUZA, 2006; YERGIN, 2010).

Inicialmente a indústria do petróleo não tinha uma qualidade padronizada e a sua exploração se dava em campos de fácil perfuração e que o petróleo aflorasse naturalmente sobre a terra.

Somente com a empresa pioneira Standart Oil, fundada em 1868 por John D. Rockefeller, a indústria de petróleo organiza-se como grande indústria e se desenvolveu ao buscar uma diferenciação no mercado com a padronização (daí o nome "Standart oil") da qualidade dos produtos refinados do petróleo de modo a criar um mercado fiel à companhia.

Segundo Yergin (2010), Rockefeller pretendia ter o controle total do comércio mundial de petróleo assim sua empresa “operava segundo os métodos impiedosos e a ganância desenfreada do capitalismo”. A Standart Oil tornou-se uma das primeiras e maiores multinacionais do mundo.

John D. Rockefeller tinha como principal produto da sua empresa o querosene, que era usado para iluminação e substituiu com vantagem a vela de cera de abelha. Mas, existia o problema do transporte do querosene para todo o território dos Estados Unidos. Isto foi solucionado com as redes de estradas de ferro que começaram a ligar o território americano todo. A associação de John D. Rockefeller com o magnata das estradas de ferro, Cornelius Vanderbilt foi fundamental para o crescimento das empresas dos dois empresários. John D. Rockefeller fornecia o petróleo e o querosene para serem transportados e

⁸ BADDOUR, J.W. (1997), “The international petroleum industry”, *Energy Policy*, 25(2): 143-157.

Cornelius Vanderbilt usava os seus trens para fazer o transporte em todo território americano, unindo os campos de petróleo com as refinarias e as refinarias com as cidades consumidoras de querosene. Os produtos principais extraídos do petróleo eram o querosene e as graxas. A gasolina era descartada por ser muito volátil e considerada, na época, um produto perigoso. As refinarias de John D. Rockefeller produziam o querosene denominado de “standard oil” devido ser menos volátil que a gasolina e conseqüentemente menos perigoso.

Este acordo de produção e transporte entre esses dois empresários persistiu até que Cornelius Vanderbilt se uniu aos outros empresários de estrada de ferro, de menor porte, para aumentar o preço do transporte dos produtos da Standard Oil. John D. Rockefeller, então, desistiu do transporte por trens e construiu dutos para transporte do petróleo e dos seus derivados. Este tipo de transporte extremamente econômico é usado até o dia de hoje pelas empresas petrolíferas.

Não só os Estados Unidos, Europa e Oriente Médio são cortados por grandes oleodutos, mas também o Brasil que possui uma vasta rede de oleodutos, conforme pode ser observado na figura 8 adiante.

De acordo com Canelas (2007), a Standard Oil tornou-se a única demandante (monopsonista) de óleo bruto em função de se tornar monopolista do refino ao comprar as diversas pequenas refinarias que surgiram no período da corrida ao ouro negro nos Estados Unidos e ao controlar o transporte de derivados, em associação com Cornelius Vanderbilt nos primeiros anos e depois usando oleodutos que ela mesma construiu. Deste modo tornou-se a mais importante organização de petróleo do mundo e um dos primeiros grandes monopólios privados da economia moderna, fundamental para o desenvolvimento do capitalismo no séc. XX.



FIGURA 8 - MALHA DUTOVIÁRIA OPERADA PELA TRANSPETRO
 FONTE: IDEOESFERA, 2011

Essa total integração em todos os segmentos da cadeia de petróleo (exploração e produção, transporte, refino, distribuição e revenda) fez com que a Standard Oil se tornasse uma indústria monopolista integrada verticalmente e obtivesse grandes economias de escala (que se deu devido ao aumento dos volumes extraídos e processados sem que houvesse aumento substancial do investimento em capital fixo, reduzindo o custo fixo médio), de escopo (quando começou a produzir, transportar e comercializar vários derivados a partir da mesma logística operacional) e de custos de transação ou economias de integração (se deu em função de toda cadeia de petróleo pertencer a uma única empresa, reduzindo, assim, custos de transação entre segmentos).

Rockefeller, no decorrer de 30 anos, criou um modelo integrado vertical ligando o refino, transporte e comercialização, e produção de petróleo que foi copiado pelas grandes empresas de petróleo nos Estados Unidos nos próximos 75 anos.

Esse empreendedor, praticamente, iluminou as casas americanas fornecendo o querosene para os lampiões e isto persistiu até o surgimento da lâmpada elétrica de outro grande visionário Thomas Edson que em associação com o banqueiro John Pierpont Morgan iniciou a iluminação das residências com energia elétrica de corrente contínua, logo depois substituída pela energia elétrica de corrente alternada que foi desenvolvida pelo concorrente da Edson General Electric chamado Nikola Tesla. Porém, todo este esforço dos inventores terminou nas mãos do banqueiro J. P. Morgan, que foi quem financiou os empreendimentos. Desta forma a energia elétrica de corrente alternada substituiu a incipiente energia elétrica de corrente contínua que havia substituído o lampião a querosene, que havia substituído a vela de cera e o problema da iluminação de prédios residenciais ou de trabalho foi resolvido de forma definitiva.

Paralelamente aos acontecimentos nos Estados Unidos, em 1861, o concessionário monopolista Meerzoeff construiu a primeira refinaria na região de Baku, na Rússia, dando início ao desenvolvimento da indústria petrolífera no continente europeu. Mais tarde, em 1890 foi fundada a companhia holandesa Royal Dutch Petroleum e em 1897 a inglesa Shell Transport and Trading Company. As duas controlavam mais da metade do mercado de exportação de Petróleo da Rússia e do Oriente Médio e mais tarde, em 1901, se uniram e surgiu a Royal Dutch Shell (SOUZA, 2006).

O setor automobilístico e o do petróleo desenvolveram-se em paralelo. A indústria automobilística foi fundamental para o crescimento da indústria de petróleo devido à crescente demanda por derivados bem como a indústria de petróleo foi primordial para o desenvolvimento da indústria automobilística. A partir de 1896 quando Henry Ford começou a produzir automóveis em série, aumentou a demanda de gasolina e óleo e o setor necessitava de uma gasolina padronizada. Segundo Pellegrin (2005), esse fato levou a indústria de petróleo a buscar mais jazidas de petróleo, tanto nos Estados Unidos quanto no exterior.

É também nesse período que se tem a primeira notícia de uso de biocombustível. Segundo Goettemoller e Goettemoller⁹, (2007 apud Távora,

⁹ Goetemoeller, J., Goettemoller, A. (2007) Sustainable ethanol. Prairie Oak Publishing, Maryville, Missouri.

2011), em 1860 o engenheiro alemão Nikolas Otto usou álcool como combustível em um de seus motores de combustão do ciclo "Otto" e em 1896 Henry Ford projetou o seu primeiro carro movido exclusivamente a etanol.

Em 1890, o engenheiro Rudolf C. K. Diesel apresentou, na Exposição Universal de Paris, o primeiro motor do mundo abastecido com óleo vegetal feito a partir de amendoim que pode ser considerado a primeira versão de biocombustível, obtido via transesterificação. Inicialmente os resultados do funcionamento desse motor foram satisfatórios, porém, percebeu-se que a aplicação direta do óleo vegetal no motor apresentava algumas não-conformidades como: alta viscosidade, baixa volatilidade, formação de gomas e outras. Ainda assim, Diesel, apostava que no futuro esses problemas seriam resolvidos e entre 1911 e 1912 declarou: "O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais nos motores pode ser insignificante hoje, mas no decorrer do tempo pode ser que sejam tão importantes como o petróleo e o carvão" (CANDEIA, 2008; MOTOR-DIESEL, 2013).

No Brasil, no ano de 1903, durante os eventos: "Exposição Internacional de Produtos e Equipamentos a Álcool" e o "Congresso das Aplicações Industriais do Álcool" que se discutiu pela primeira vez o biocombustível para uso energético (NATALE NETTO¹⁰, 2007 apud TÁVORA, 2012).

Em 1908 iniciou-se a exploração de petróleo no sudoeste do Irã pela Anglo-Persian, atualmente British Petroleum.

Outro fato que levou o petróleo a se tornar definitivamente o negócio do século foi que em 1911, três anos antes da Primeira Guerra Mundial, o Ministro da Marinha Inglesa (então a maior do mundo), Winston Churchill, substituiu o carvão pelo óleo como energia para seus navios (PELLEGRIN, 2005).

A Standart Oil ditava as regras do mercado petrolífero americano até que em 1911 foi desmembrada em 33 outras corporações pela Suprema Corte dos EUA sob acusação de truste. Essa dissolução deu origem a grandes

¹⁰ Natale Netto, J. A saga do álcool: fatos e verdades sobre os 100 anos de história do álcool combustível em nosso país. Novo Século, Osasco, São Paulo, 2007.

empresas de petróleo que juntas formavam joint ventures para exploração de campos de petróleo estrangeiro, entre elas a Exxon, Chevron e Mobil que aliadas a outras duas empresas americanas a Texaco e a Gulf, mais uma europeia a Royal Dutch-Shell e a estatal inglesa British Petroleum dominavam o mercado mundial de derivados de petróleo dando origem a um oligopólio que ficou conhecido como o Cartel das Sete Irmãs. Essas sete empresas espalharam-se por todas as regiões produtoras de petróleo do mundo, concentrando-se no Oriente Médio.

O desenvolvimento da indústria americana de petróleo, após o desmembramento da Standart Oil, seguiu com o aparecimento de companhias internacionalizadas e integradas verticalmente, as chamadas "grandes", e companhias menores especializadas em apenas um dos segmentos da cadeia petrolífera, as chamadas "independentes" (CANELAS, 2007).

A disputa por fronteiras de exploração e produção (E&P) que levou ao excesso de oferta e à queda dos preços internacionais formalizou o cartel das sete irmãs através do Acordo de Achnacarry (1928), a fim de dividir os mercados mundiais, eliminar a competição e impedir o excesso de produção. Estabeleceu-se, então, no mercado internacional o mesmo oligopólio já implantado no mercado americano pela Standart Oil. O acordo das sete irmãs foi a base de sustentação do crescimento da indústria do petróleo até a criação da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) em 1960 no Iraque.

Canelas (2007) considera que o desenvolvimento da indústria mundial do petróleo se deu baseado em duas vertentes, a primeira foi o crescimento e internacionalização das grandes companhias, as "grandes", e a segunda o desenvolvimento de empresas estatais como ocorreu no Brasil, México, Nigéria, Venezuela e alguns países do Oriente Médio.

O descontentamento com os retornos obtidos através dos contratos de concessão realizados com as "grandes" levou, em 1938, o México e a Argentina, a entrarem em litígio com as empresas americanas e inglesas, e nacionalizaram as suas indústrias de petróleo. O exemplo do México e da Argentina foi seguido por uma série de países possuidores de jazidas de petróleo (PELLEGRIN, 2005).

Na década de 1930 iniciou-se no Brasil a tendência à nacionalização do subsolo, diferentemente do que ocorre nos Estados Unidos cujas riquezas do subsolo pertencem aos proprietários das terras. Em 1938 foi criado o Conselho

Nacional do Petróleo (CNP) e o governo passou a planejar, organizar e fiscalizar o setor petrolífero. O decreto de criação do CNP instituía, também, que as jazidas de petróleo, mesmo que ainda não localizadas e mapeadas, pertenciam à União.

No mesmo ano foi encontrado petróleo pela primeira vez no Brasil, no município de Lobato, no Recôncavo Baiano apesar da primeira perfuração em busca de petróleo ter sido no final do século XIX, entre 1892 e 1896, em Bofete, estado de São Paulo, onde há registro de ter sido encontrado apenas água sulfurosa apesar de haver relatos da retirada de dois barris de petróleo (LUCCHESI, 1998).

Enquanto no Brasil e no Mundo intensifica-se a corrida pelo "ouro negro" surge no início do século XX a possibilidade de se desenvolver um combustível com vantagens ecológicas: o álcool. Segundo Goettemoeller e Goettemoeller¹¹ (2007 apud Távora, 2011), o álcool era inicialmente usado para iluminação, mas ficou inviabilizado para tal finalidade devido à alta tributação praticada nos Estados Unidos.

No Brasil, em 1925, ocorre a primeira experiência de um carro movido a álcool que viajou do Rio de Janeiro a São Paulo, cerca de 430Km (UNICA¹², 2008 apud TÁVORA, 2011).

Com o Decreto 19.717, de 20 de fevereiro de 1931 veio o incentivo da utilização do etanol como aditivo à gasolina. O Decreto estabelecia a obrigatoriedade da compra de etanol pelos importadores de gasolina. O objetivo era usar 5% de etanol anidro nacional adicionado à gasolina.

Em 1933 é criado no Brasil, no Governo de Getúlio Vargas, o Instituto do Açúcar e do Alcool (IAA) com o objetivo de incentivar o consumo e regular o mercado do açúcar e do álcool. Foi extinto em 1990, junto com outras empresas estatais devido ao alto custo e a baixa eficiência.

A primeira concessão de patente a combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais, no caso óleo de palma, ocorreu no ano de 1937 e foi dada a G. Chavanne, em Bruxelas, Bélgica (RATHMANN et al, [?]).

¹¹ Goettemoeller, J., Goettemoller, A. (2007) Sustainable ethanol. Prairie Oak Publising, Maryville, Missouri.

¹² União da Indústria de Cana-de-açúcar – UNICA (2008) Combustível do Brasil (vídeo) <http://www.unica.com.br/multimedia/> Acesso em maio de 2008.

No início da década de 1950 deu-se a primeira grande crise do petróleo quando os movimentos nacionalistas chegaram ao Oriente Médio e a British Petroleum foi nacionalizada pelo 1º Ministro Mossadegh do Irã que depôs o Xa Reza Pahlevi e em seguida foi deposto, retornando o Xa Reza Pahlevi ao poder.

Nesse mesmo período o Brasil vivia o Movimento "O Petróleo é Nosso" e em 1953, o então presidente Getúlio Vargas, assinou a Lei 2.004 que tratava sobre a Política Nacional do Petróleo e criava, também, a Petróleo Brasileiro S.A, a Petrobras, uma companhia estatal com propriedade e controle totalmente nacionais, com participação majoritária da União, monopolista integrada verticalmente encarregada da E&P, refino, transporte e comercialização do petróleo e seus derivados.

Apesar de o governo brasileiro ter desenvolvido políticas para incentivar a produção do etanol com a criação da Petrobras a indústria brasileira de petróleo começou a se desenvolver e a produção de etanol foi colocada em segundo plano.

Em 1954, quando foi concluída a instalação da Petrobras, o consumo nacional de derivados no Brasil estava em torno de 160 mil barris por dia a maior parte importada. Nesse período a produção de petróleo totalizava apenas 2.663 barris por dia, 1,7% do consumo brasileiro (NOSSA HISTÓRIA, 2013).

Para diminuir esta dependência e reduzir os custos de importação a Petrobras intensificou as atividades exploratórias e adotou como medidas como a construção de novas refinarias e também a criação de infraestrutura de abastecimento, melhorando a rede de transporte e a instalação de terminais em pontos estratégicos do país.

Na época da criação da Petrobras cerca de 98% das compras externas correspondiam a derivados e apenas 2% a óleo cru, em 1967 as importações passaram a se consistir em 8% de derivados e 92% de petróleo bruto.

Em 1956 a nacionalização do Canal de Suez pelo Presidente do Egito, o coronel Gamal Abdel Nasser, desencadeou a segunda crise internacional do petróleo. Até então, o Canal de Suez, uma estreita passagem de 161 quilômetros e meio de extensão ligando o Mar Vermelho ao Mediterrâneo era o principal escoadouro de petróleo do Golfo Pérsico para a Europa e estava nas mãos de uma companhia anglo-francesa, a Companhia do Canal de Suez. Insatisfeitos com o nacionalismo defendido por Nasser, tropas francesas e inglesas decidem

fazer uma intervenção militar assumindo o controle do canal e contaram com a ajuda de Israel que invadiu o Sinai, península pertencente ao Egito. Em represália ocorreu um boicote de fornecimento mundial de petróleo por parte do mundo árabe além de pressão dos Estados Unidos e da URSS para que a intervenção militar cessasse. Em 1957, o Conselho de Segurança da ONU enviou a Força Internacional de Paz ao canal que foi reaberto.

Em 14 de setembro de 1960, foi fundada a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) por iniciativa dos cinco maiores países produtores de petróleo: Arábia Saudita, Irã, Iraque, Kuwait e Venezuela, que juntos representavam mais de 80% das exportações mundiais de petróleo bruto e tinha como finalidade assumir o controle da produção e dos preços do petróleo enfrentando o poderio das companhias internacionais do petróleo.

Logo em 1967 ocorreu a terceira crise do petróleo decorrente de mais um conflito no Oriente Médio, a Guerra dos Seis Dias, entre Israel e Egito, Jordânia e Síria.

Nasser, em maio de 1967, ordenou a saída dos observadores da ONU do Canal de Suez que lá estavam desde a crise de 1956 e montou um bloqueio à frota mercante israelense. O rei Hussein, da Jordânia, colocou suas forças armadas sob o comando do Egito caso ocorresse conflito. O Egito enviou seus soldados e equipamentos bélicos para a Jordânia e outros Estados árabes encaminharam suas próprias tropas para o Egito. O Iraque aderiu ao acordo militar entre Egito e Jordânia. Em 5 de junho de 1967 os israelenses percebendo a mobilização militar ao seu redor responderam atacando, iniciando a Terceira Guerra árabe-israelense. Na verdade, nos três primeiros dias de conflito o resultado da Guerra já havia se definido com Israel tendo abatido toda força aérea do Egito e dos demais Estados.

Depois do México e da Argentina, primeiros países a nacionalizarem suas indústrias de petróleo, a partir da década de 1960, também, o Oriente Médio, a Ásia, a África e a Venezuela nacionalizaram suas atividades do setor de petróleo. Mesmo aqueles países com poucas reservas, mas com uma economia fortemente baseada no mercado de petróleo também nacionalizaram suas indústrias com o objetivo de escapar da exploração do cartel das sete irmãs.

Assim, a produção passou a ser a principal atividade na cadeia produtiva do petróleo desses países elevando o seu preço no mercado internacional, e possibilitando que esse petróleo se tornasse acessível a outras nações que investissem em unidades de refino. Isso se deu porque as principais jazidas mundiais não estavam mais nas mãos das empresas privadas refinadoras e distribuidoras de petróleo mas sob o controle dos países produtores (PELLEGRIN 2005).

Nesse período, década de 1960, o baixo preço do petróleo cru levou o Brasil a um grande investimento em construção de várias refinarias como a Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) no Rio de Janeiro, a Refinaria Gabriel Passos (REGAP) em Betim - MG e a Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) em Canoas-RS alcançando, assim, a produção em larga escala dos principais derivados (PELLEGRIN, 2005).

Meirelles (2003) relata que é do início dos anos 60 a primeira notícia que se tem da produção de biodiesel no Brasil. As Indústrias Matarazzo, durante o processo de obtenção de óleo comestível do café, produziram éster etílico, ou seja, biodiesel, a partir de uma reação entre o óleo e o álcool de cana de açúcar usado no processo para retirar as impurezas.

A consolidação da Indústria do Petróleo Brasileira no cenário da energia mundial veio em 1966 quando foi criado o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES), o maior centro de pesquisas da América Latina cujo objetivo era atender as demandas tecnológicas do setor petrolífero brasileiro.

Em 1968, ocorre a primeira descoberta de petróleo no mar, no litoral de Sergipe, situado em lâmina d'água de cerca de 30 metros.

Na década de 70 o Oriente Médio, onde se localizava a maior parte das jazidas de petróleo do mundo, torna-se uma região de conflitos levando a uma grande insegurança aos países importadores de petróleo.

Em 1973, agrava-se o conflito na região, entre árabes e israelenses. A Síria e o Egito fazem um ataque a Israel durante o feriado judaico Yom Kippur, Dia do Perdão, esse ataque ficou conhecido como Guerra do Yom Kippur. Essa foi a quarta crise internacional do petróleo e provoca o "primeiro choque de petróleo da OPEP", em que o preço do barril subiu exorbitantemente passando de U\$ 2,99 para U\$ 4,12 o barril. A OPEP decide boicotar o fornecimento aos

países que apoiavam Israel, EUA e Holanda, e logo após elevou novamente o preço do petróleo para U\$ 11,65. Após o primeiro choque a OPEP percebendo a inelasticidade, pelo menos no curto prazo, do fornecimento do petróleo, continuou aumentando o preço do barril que chegou em 1979 a U\$ 13,54 (SOUZA, 2006)

Podemos, também, considerar que houve outro fator de natureza econômica que contribuiu para o primeiro choque do petróleo: nos anos anteriores ao primeiro choque, o dólar americano que já vinha se desvalorizando e a crescente inflação mundial puxaram o preço do barril do petróleo muito para baixo reduzindo a renda real por barril exportado dos países exportadores de petróleo (MARTIN, 1992).

No Brasil, a política econômica adotada no pós-primeiro choque de petróleo foi a manutenção do crescimento do PIB, que naquele período estava na casa dos 10% ao ano, através de substanciais investimentos estatais em projetos de infraestrutura e investimentos em E&P, sobretudo na exploração de petróleo offshore. Essa estratégia elevou significativamente o consumo de derivados, assim, em 1974 foi lançado o 2º Plano Nacional de Desenvolvimento que reunia projetos de grandes hidroelétricas, Tucuruí e Itaipu, o PROÁLCOOL e o Programa Nuclear Brasileiro a fim de minimizar a dependência externa.

O Programa Brasileiro de Álcool - PROÁLCOOL foi criado em 14 de novembro de 1975 pelo decreto nº 76.593 com o objetivo de substituir os derivados de petróleo pelo álcool. O esforço inicial foi na produção de álcool anidro para a mistura com gasolina, então, em 1977 iniciou-se a adição de 4,5% de álcool na gasolina o que foi muito importante para o meio ambiente uma vez que o álcool substituíu por completo o chumbo tetraetila que era usado para aumentar a octanagem da gasolina e liberava no ar partículas de chumbo.

Em 1979 veio o "segundo choque do petróleo da OPEP", a quinta crise internacional, provocado pela revolução iraniana. O preço do barril de petróleo aproximou-se de U\$ 35,00 o barril em 1981 e intensificou os efeitos econômicos do "primeiro choque". Nesse ano no Brasil, além de se tornar obrigatória a adição de 15% de álcool na gasolina, foi lançado o primeiro carro movido somente a álcool, o Fiat 147, e no ano seguinte o primeiro ônibus movido a biodiesel percorreu 300 Km com resultados melhores do que o motor que utilizava somente diesel, segundo Parente (2007).

Os dois choques do petróleo (1973 e 1979) além de provocar a descentralização da produção com o aumento da participação de países não-membros da OPEP na oferta mundial de petróleo, iniciou o processo de busca de fontes alternativas de energia em substituição aos derivados de petróleo. A combinação desses fatores teve como efeito em 1985 a menor produção oficial da OPEP (CANELAS, 2007).

Além disso, houve um aumento da carga tributária das atividades relacionadas com a cadeia do petróleo que levou a um uso racional dos seus derivados reduzindo desperdícios, e a uma tentativa de internalizar economicamente as externalidades negativas de grande impacto ambiental da utilização dos derivados do petróleo (PERMAN *et al.*¹³, 1999 apud CANELAS, 2007).

Para Canelas (2007), no que diz respeito aos impactos econômicos, os choques de petróleo em 1973 e 1979 foram provavelmente os mais fortes choques de oferta negativos já observados na economia mundial. Os dois choques foram fatores que contribuíram para a quebra do ritmo de crescimento econômico mundial do pós-guerra: dos aumentos do preço do barril do cru (de cerca de US\$ 3,00 para cerca de US\$ 12,00 em 1973, e em 1979 para cerca de US\$ 35,00) decorreram enormes déficits na balança comercial e pressões inflacionárias nos países mais dependentes de petróleo importado, sendo este um dos principais fatores responsáveis pelo choque de juros do Banco Central americano, o Federal Reserve Board- FED, do que resultou o enxugamento da liquidez e aumento das taxas de juros internacionais nos anos 80, e por conseguinte a crise da dívida externa da América Latina, e o ambiente “estagflacionário” dos anos 80 (SOUZA, 2006).

No período Pós-choque a demanda do petróleo da OPEP continuou caindo a medida que a produção não-OPEP crescia e diante de todos esses fatores o período do Pós-choque ficou caracterizado pela diminuição da força da OPEP como formadora de preços.

Após os choques, a indústria de petróleo experimentou a mais drástica reorientação de pesquisa e desenvolvimento já ocorrida nesta indústria. O mais

¹³ PERMAN, R., MA, Y., MCGILVRAY, J., COMMON, M. Natural Resources and Environmental Economics. London: Logman, 1999.

importante resultado dos choques do petróleo foi de natureza tecnológica, especialmente o desenvolvimento da exploração offshore em águas profundas e ultra-profundas (a partir de 400 e 1000 metros de profundidade de lâmina d'água, respectivamente); e também de natureza financeira: uma crescente “comoditização” do petróleo, e a utilização dos variados mecanismos financeiros de gerenciamento de risco, como operações de hedge e nos mercados futuros, a termo e de opções.

A partir dos dois choques, a compra do petróleo representava 46% da importação na balança comercial brasileira no ano de 1980. Isso fez com que o governo brasileiro adotasse medidas de total apoio para agilizar o programa Proálcool como a criação do Conselho Nacional do Álcool - CNAL e da Comissão Executiva Nacional do Álcool – CENAL além de priorizar investimentos em E&P em águas profundas na Petrobras que passou a liderar esse setor.

Na década de 1980, o Brasil consolida-se na área de E&P em águas profundas. Além disso, o Proálcool no início da sua fase áurea, alcançou nesse ano a meta de produzir 3 bilhões de litros de álcool até 1980. A adição de álcool anidro à gasolina nesse ano chegou a 20% (TÁVORA, 2011).

Na área dos biocombustíveis, o governo Brasileiro estabeleceu metas de produzir 900 mil carros movidos a álcool entre 1980 e 1982, fazer a conversão de gasolina para álcool de mais 270 mil veículos e produzir 10,7 bilhões de litros de álcool em 1985. Para alcançar tais metas, o Governo apoiou projetos de produção de álcool a partir de outras matérias primas tais como a mandioca, o sorgo sacarino e o babaçu. No final de 1985, 92% dos veículos vendidos no Brasil eram movidos a álcool e a mistura de álcool anidro na gasolina chegou a 22% (TÁVORA, 2011).

Em 1986, é lançado o Programa de Inovação Tecnológica e Desenvolvimento Avançado em Águas Profundas e Ultra profundas - PROCAP e em 1988, a Petrobras bate recorde ao produzir petróleo a 492 metros no campo de Marimbá, na bacia de Campos (www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/nossa-historia/).

Estava difícil para a OPEP manter os seus preços acima do patamar competitivo, sua produção vinha caindo pela metade até que se tornou insustentável quando em 1986, a Arábia Saudita que era responsável em diminuir a oferta, adotou o preço de mercado do petróleo abandonando o sistema

de cotas de 1983 ditado pela OPEP. Essa atitude fez aumentar a produção do país, elevou muito sua oferta derrubando o preço do petróleo para aproximadamente US\$ 8 por barril. Este evento, que ficou conhecido como o contrachoque do petróleo, ocorreu porque na década de 1980 crescia cada vez mais a produção de óleo dos países não-OPEP obrigando a OPEP a manter os preços estáveis para garantir sua renda média por barril. A Arábia Saudita não suportou a pressão feita por países da OPEP e também pelos EUA e readotou o sistema de cotas porém vendendo o seu petróleo a US\$18,00 por barril (CANELAS, 2007; SOUZA, 2006).

Somando o contrachoque do petróleo que baixou o preço do barril e o momento difícil que a economia brasileira passava no ano de 1988 com malsucedidos planos econômicos, dificuldade de pagamento da dívida externa, declaração de moratória, custo fiscal elevado, descontrole das finanças públicas, desajuste monetário, inflação galopante, constantes greves contribuíram para que o Governo diminuísse o investimento ao Proálcool. E além disso, a Petrobras alegou que em 1987 a conta do álcool gerou prejuízos para a empresa (NETTO,¹⁴ 2007 apud TÁVORA, 2011).

No período de 1989/90 veio a grande crise do abastecimento do álcool no Brasil, ocasionada pela combinação do desestímulo da produção do álcool, devido à queda do preço internacional do petróleo e dos preços baixos pagos aos produtores, e do estímulo do governo em manter alta a demanda de etanol através de incentivos como a manutenção de menores impostos na compra de veículos movidos a álcool e menores preços do álcool na bomba. O Proálcool entrou em descrédito e caíram as vendas de veículos movidos a álcool.

Segundo os dados da Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), de 1998 a 2000, a produção de veículos a álcool manteve-se em níveis de cerca de 1%.

Em 1990, o Iraque invade o Kuwait, um dos maiores produtores de petróleo do mundo, desencadeando a sexta crise internacional do petróleo na Guerra do Golfo. A OPEP viveu sua pior crise. Nesse ano o preço do petróleo subiu para US\$ 40,00 o barril, mais que o dobro do que o preço aplicado antes da

¹⁴ Natale Netto, J. (2007) A saga do álcool: fatos e verdades sobre os 100 anos de história do álcool combustível em nosso país. Novo Século, Osasco, São Paulo.

crise. Com o fim do conflito, em 1991, o preço do petróleo voltou a cair e se manteve entre U\$15,00 e U\$20,00.

Para Yergin (2010) apesar do progresso econômico mundial depender muito ainda do petróleo, surge um desafio para a Sociedade do Hidrocarboneto que possui origem nela mesma que é a questão ambiental. Os relatórios da ONU sobre as mudanças climáticas trouxeram debates de como mitigar os fatores que influenciam no aquecimento global e como buscar alternativas limpas de energia. Muito já se tem pesquisado sobre biocombustíveis porém a possibilidade de substituição do petróleo ainda é um objetivo a ser alcançado.

Na década de 1990 o Brasil avança na área tecnológica como sensoriamento remoto, refino de óleos pesados, poços perfurados horizontalmente, robótica submarina, produção de petróleo em águas ultra profundas, entre outras (PELLEGRIN 2005).

Em 1992, a Petrobras foi premiada pela primeira vez com o Distinguished Achievement Award concedido pela Offshore Conference Technology -OTC em Houston, Estados Unidos, como a empresa que mais contribuiu para o desenvolvimento tecnológico da indústria offshore com o desenvolvimento do sistema piloto do campo de Marlin, a 781 metros de lâmina de água. A Petrobras foi premiada novamente em 2001.

Em 1993, a Petrobras iniciou o Programa de Capacitação Tecnológica em Águas Profundas - PROCAP-2000, que viabilizava a produção de petróleo em lâminas d'água de 2000 metros e em 1999 foi lançado o PROCAP-3000, em vigor atualmente, para programas de capacitação tecnológica para produção de petróleo em lâminas de água de 3000 metros (PETROBRAS, 2013).

A medida provisória nº 1.662 de 28 de maio de 1998 elevou de 22% para 24% o percentual de adição de álcool etílico anidro combustível na gasolina (BROGIO, 2009).

Em março de 2003, mais de 30 anos depois da criação do Proálcool, foi introduzido no país a tecnologia do motor flex fuel. Com a crescente preocupação com as questões ambientais a demanda pelo álcool como combustível alternativo voltou a crescer. Essa consciência ambiental levou a indústria automobilística a investir em motores para uso de biocombustível, álcool, de tal forma que em 2008, 92% dos automóveis vendidos eram movidos a álcool.

A desconfiança que o consumidor tinha do carro movido a etanol foi superada e o álcool ganhou espaço no mercado e a preferência do usuário dos veículos flex devido ao preço mais acessível.

De acordo com a Lei do Petróleo (Lei nº 9.478/1997) foi implantada a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através do Decreto nº2.255 de 14 de janeiro de 1998. A ANP, inicialmente denominada somente como Agência Nacional do Petróleo, tem como finalidades: regular, contratar e fiscalizar o setor energético do petróleo, gás natural e biocombustíveis do país (www.anp.gov.br , visitado em 7 jan 2014).

Com o lançamento em 2004 do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel-PNPB, o biodiesel feito à base de fonte oleaginosa ganhou importância e passou a ter metas de uso na matriz energética brasileira. Esse programa do Governo Federal, o PNPB, objetiva implementar de forma sustentável a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (BIODIESEL, 2013).

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação da citada lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX).

Com o PNPB, o Governo adotou metas de uso de biodiesel na matriz energética brasileira. Em 2008 torna-se obrigatória a mistura 2% de biodiesel no diesel, o B2. Em 2008 foi autorizado aumento para 3%, B3, em 2009 entrou em vigor a adição de 4% de biodiesel, B4 e a meta para 2013 foi alcançada ainda em 2010 com a implementação do B5, adição de 5% de biodiesel no diesel.

Desde 1970 os engenheiros da Petrobrás discutem sobre a existência de petróleo sob uma espessa camada de sal a uma profundidade de 6 mil metros do nível do mar, com 800 quilômetros de extensão, 200 quilômetros de largura e até 2 mil metros de espessura. Essa camada é conhecida de camada do pré-sal e engloba três bacias: Santos, Campos e Espírito Santo.

Em 2006 foi descoberto um campo de petróleo na bacia de Santos com grande potencial, o campo de Tupi, com uma previsão de produção de 5 a 8

bilhões de barris por ano. Outras áreas com volumes superiores a 8 bilhões de barris já foram encontradas, como: Libra, Franco e Campo de Lula. O pré-sal é considerado a maior descoberta petrolífera no mundo dos últimos dez anos. A expectativa da Petrobras é que as descobertas do pré-sal tripliquem as reservas de petróleo e gás natural do Brasil alcançando a marca de 50 bilhões de barris.

2.4 BIODIESEL

2.4.1 Aspectos Gerais, conceitos e características

Biocombustível é um combustível produzido a partir de biomassa. São classificados como biocombustíveis o biodiesel, o biogás e o etanol de cana de açúcar.

O biodiesel é um produto resultante de uma reação entre um óleo vegetal ou animal e um álcool. É conhecido quimicamente como éster metílico ou etílico de ácidos graxos, dependendo do álcool utilizado no processo.

O Programa Brasileiro de Biodiesel define biodiesel como um “combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de diesel e éster de óleos vegetais”.

O biodiesel, por ser um combustível derivado de fontes renováveis, tornou-se uma alternativa à dependência do petróleo bem como um novo mercado para as oleaginosas. Existem várias espécies no Brasil que podem produzir biodiesel, entre elas estão a palma do dendê, o girassol, a soja, o babaçu, a mamona, entre outras.

O biodiesel pode ser usado como combustível substituindo total ou parcialmente o óleo diesel derivado do petróleo em motores ciclodiesel automotivos como caminhões, tratores, camionetas, automóveis, entre outros, sem necessidade de modificações ou adaptações. Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2, 5% B5, 20% B20 até o biodiesel puro, denominado B100.

Atualmente, cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são de fontes renováveis, contra 86% de energia não renovável do resto do mundo (www.anp.gov.br. Visitado em 28/12/2013).

Para atestar a qualidade do biodiesel, a ANP, indica métodos de ensaios baseados em normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e em normas internacionais como da American Society for Testing and Materials (ASTM), que regulamenta a produção de biodiesel nos Estados Unidos, da International Organization for Standardization (ISO), e da norma europeia do Comité Européen de Normalisation (CEN). As normas estão apresentadas na tabela abaixo.

TABELA 6 - ESPECIFICAÇÕES EXIGIDAS PELA ANP PARA O BIODIESEL (continua)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116

Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771 - -	6584 (8) - -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de lodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín (10)	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

FONTE: RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012

2.4.2 Vantagens e desvantagens

Por se tratar de um combustível de queima limpa, a emissão de CO₂, principal gás de efeito estufa, em comparação ao diesel fóssil é reduzida em 7% na utilização do B5, ou seja, quando a proporção da mistura for de 5% de biodiesel e 95% de diesel, de 9% na utilização do B20 e de 46% no uso do B100. Segundo relatório da PETROBIO, as emissões de materiais particulados e fuligens são reduzidas em até 68% com o uso de biodiesel e há queda de 36% dos hidrocarbonetos não queimados. A redução dos gases de enxofre, causadores da chuva ácida, é também significativa, de 17% para o B5, 25% para o B20 e 100% para o biodiesel puro. Diferentemente do diesel de petróleo, o biodiesel não contém enxofre.

Além das vantagens econômicas advindas da implementação da mistura biodiesel-diesel reduzindo o uso de diesel fóssil, tem também a vantagem econômica ligada à questão ambiental uma vez que de acordo com o Protocolo

de Kyoto a redução da emissão de gases poluentes pode ser comercializada no mercado internacional como “créditos de carbono” seguindo as diretrizes do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo-MDL.

Outra vantagem econômica é a possibilidade de redução das importações de petróleo e diesel. Segundo as estatísticas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a importação de petróleo e diesel apresentou um valor acumulado no ano 2013/2012* de 42,6% e 38,6% respectivamente (ANP, 2013).¹⁵

E, ainda, promoverá a geração de empregos na agricultura uma vez que a implementação do B7 aumentará a demanda nacional de óleos vegetais.

Atualmente, o Brasil possui 61 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação com capacidade de produção instalada superior a 7,5 bilhões de litros por ano, mais que o dobro do volume de biodiesel produzido em 2013 que foi de 2,9 bilhões de litros (ANP, 2014).

Por essa razão, o setor vem reivindicando a implementação imediata do B7 e, na sequência do B10 e B20, para reanimar a indústria do biodiesel que hoje se encontra com 60% de sua capacidade ociosa.

Hoje o Brasil consome cerca de 58 bilhões de l/ano de diesel e segundo as estatísticas da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – ABIOVE, o aumento de 7% de biodiesel no diesel geraria uma economia de R\$ 2,3 bilhões para a Petrobrás no ano de 2014 e aumentaria o consumo de biodiesel em 1,2 bilhão de litros por ano.

Segundo Lima *et al* (2007), o Brasil possui uma área em torno de 150 milhões de hectares que poderá ser incorporada à produção agrícola, sendo 90 milhões referentes às novas fronteiras e 60 milhões a parte de terras e pastagens.

A grande extensão territorial, a variedade de clima e solo, e uma diversificada opção de oleaginosas como matéria-prima para produção de biodiesel, permite ao Brasil despontar como o país com as melhores oportunidades de atender a demanda nacional e mundial de energia renovável tornando-se o maior exportador desse combustível.

¹⁵ Valor até setembro de 2013.

Com o intuito de evitar o incentivo à monocultura, como aconteceu com o pró-álcool, o PNPB não privilegia uma oleaginosa ou uma rota tecnológica a ser empregada mas permite que o produtor faça sua escolha baseada em sua análise de custo de produção e oportunidade, permitindo a descentralização da produção de biodiesel e favorecendo à vocação regional.

Desde modo, culturas como as de soja, milho, amendoim, girassol, mamona, babaçu, palma entre outras, poderão ser exploradas para fins de produção de biocombustível. O Nordeste brasileiro possui uma área de cerca de 12 milhões de hectares plantados com babaçu, sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão com 9 milhões de hectares.

Abaixo, a figura 9 mostra as principais culturas de oleaginosas que podem exploradas para produção de biodiesel de acordo com a região.

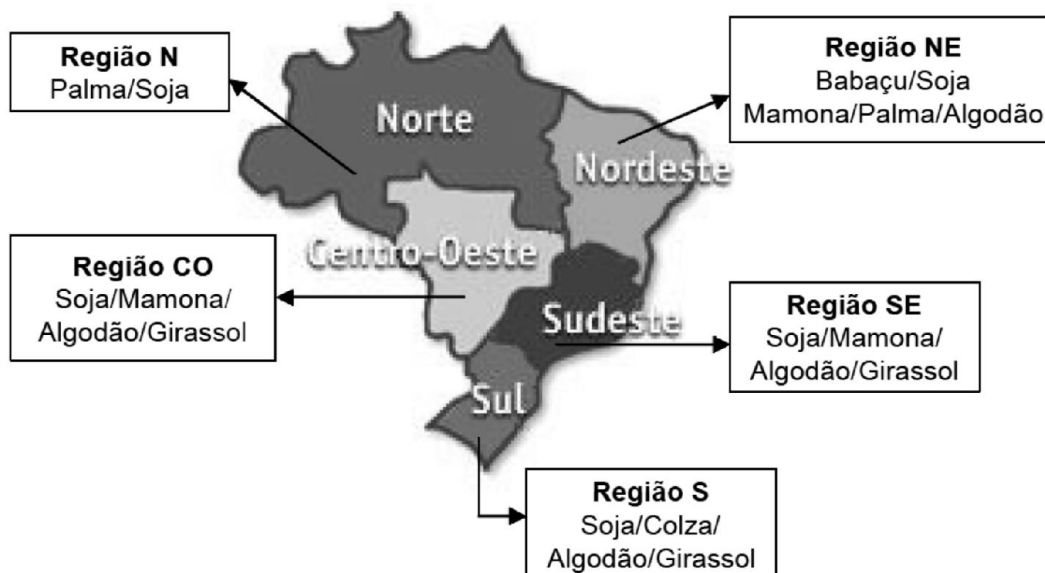


FIGURA 9 - PRODUÇÃO DE OLEAGINOSAS NO BRASIL
 FONTE: MEIRELLES (2003)

Apesar de o óleo de soja e de mamona, em razão das grandes áreas cultiváveis, e o dendê (palma), especialmente por causa do alto teor de óleo, representarem excelentes opções para a atender à demanda de produção de biodiesel, deve-se considerar as necessidades de desenvolvimento de cada região (MEIRELLES, 2003).

Atualmente, das sessenta e uma usinas produtoras de biodiesel no país nenhuma utiliza o óleo de babaçu como matéria-prima. O percentual das

matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região é apresentado no quadro abaixo.

Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	65,18%	47,69%	79,57%	45,65%	70,01%
Gordura Bovina	19,94%	21,93%	14,30%	48,31%	26,10%
Óleo de Algodão		15,18%	2,27%	1,64%	
Outros Materiais Graxos	14,88%	15,20%	2,47%	1,65%	0,76%
Óleo de Fritura usado			1,39%	2,74%	0,02%
Gordura de Porco					2,11%
Gordura de Frango					0,01%
Óleo de Palma / Dendê					0,99%
Óleo de Macaúba				0,01%	

QUADRO 1- PERCENTUAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR REGIÃO - OUTUBRO DE 2013
 FONTE: BOLETIM MENSAL DE BIODIESEL – NOVEMBRO 2013

2.4.3 Biodiesel de babaçu

Segundo Branco *et al* (2007), as oleaginosas de melhor rendimento para produção de biodiesel são as palmeiras devido aos altos rendimentos de extração de óleo por hectare. O dendê produz 5.900 l/ha e o babaçu 1.600 l/ha, rendimentos muito superiores ao da soja, uma das principais *commodities* que serve de base de sustentação para a economia maranhense, que é de 400 l/ha ou da mamona de 800 l/ha e do milho de 160 l/ha. Tais valores por serem estimados, podem variar.

No entanto uma publicação do Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Cadernos NAE (2005), sobre biocombustíveis, considera que cada palmeira de babaçu produz cerca de 4 a 8 kg de óleo por ano. Apresentando um adensamento de 100 palmeiras por hectare resulta em uma produtividade anual de 0,4 a 0,8 toneladas por hectare de biodiesel.

Na tabela abaixo pode-se verificar algumas características de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel apresentadas nessa publicação.

TABELA 7 - CARACTERÍSTICAS DE OLEAGINOSAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

ESPÉCIE	ORIGEM DO ÓLEO	CONTEÚDO DE ÓLEO (%)	MESES DE COLHEITA	RENDIMENTO EM ÓLEO (T/HA)
Dendê	Amêndoa	26	12	3,0 - 6,0
Babaçu	Amêndoa	66	12	0,4 - 0,8
Girassol	Grão	38-48	3	0,5 - 1,5
Colza	Grão	40 - 48	3	0,5 - 0,9
Mamona	Grão	43 - 45	3	0,5 - 1,0
Amendoim	Grão	40 - 50	3	0,6 - 0,8
Soja	Grão	17	3	0,2 -0,6

FONTE: CADERNOS NAE (2005)

Conforme a tabela acima pode-se verificar que o babaçu é a oleaginosa que apresenta o maior percentual de óleo e sua produtividade é anual.

O Boletim Mensal do Biodiesel - junho de 2014 mostra a evolução mensal e anual da produção de biodiesel no país e por região. Pode-se observar que no país a atual produção de biodiesel atende à demanda compulsória porém, analisando o quadro regional verifica-se que as regiões norte, nordeste e sudeste não suprem suas demandas compulsórias como ilustram os gráficos abaixo.

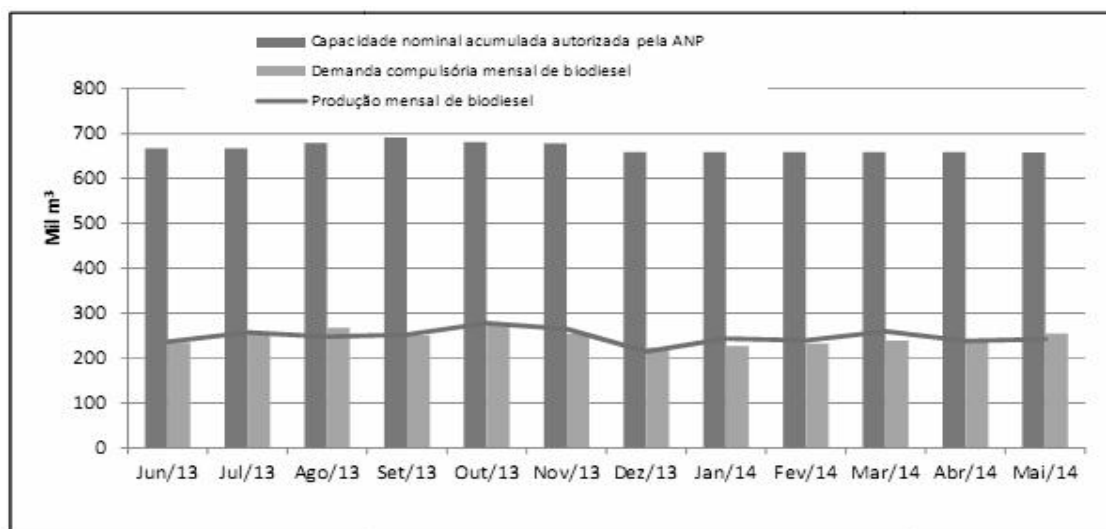


GRÁFICO 3-EVOLUÇÃO MENSAL DA PRODUÇÃO, DA DEMANDA COMPULSÓRIA E DA CAPACIDADE NOMINAL AUTORIZADA PELA ANP NO PAÍS, NOV/12-OUT/13
FONTE: BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL-JUN/2014

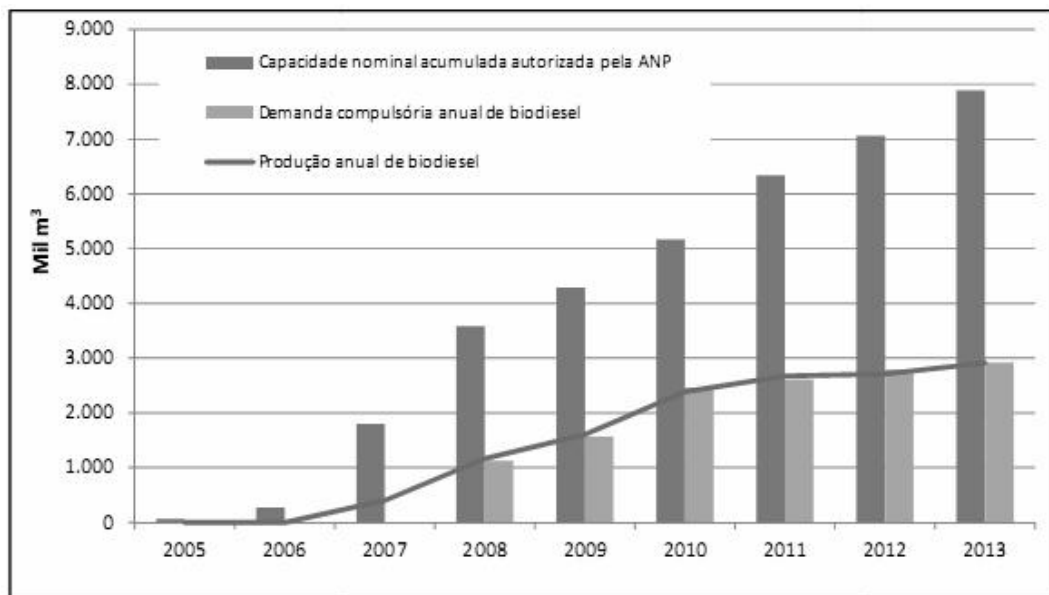


GRÁFICO 4- EVOLUÇÃO ANUAL DA PRODUÇÃO, DA DEMANDA COMPULSÓRIA E DA CAPACIDADE NOMINAL AUTORIZADA PELA ANP NO PAÍS, BRASIL -2005-2012

FONTE: BOLETIM MENSAL DO BODIESEL-JUN/2014

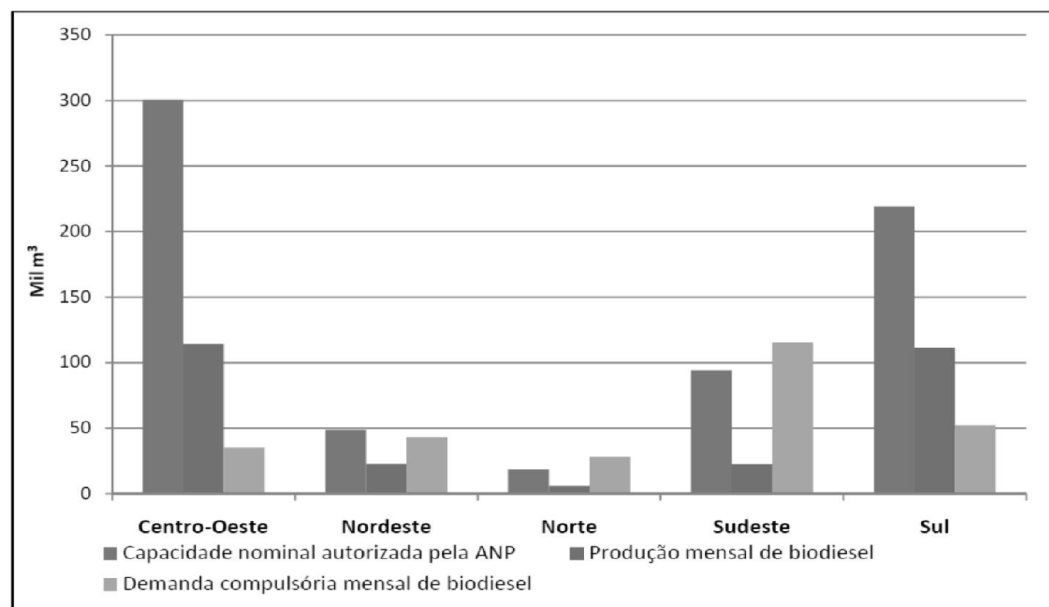


GRÁFICO 5- PRODUÇÃO, DEMANDA COMPULSÓRIA E CAPACIDADE NOMINAL AUTORIZADA PELA ANP POR REGIÃO, OUTUBRO DE 2013

FONTE: BOLETIM MENSAL DO BODIESEL-JUN/2014

O estado do Maranhão possuía somente uma usina de produção de biodiesel autorizada pela ANP, a ECODIESEL que iniciou suas atividades em setembro de 2008 e, desde abril de 2010, não apresentou mais nenhuma produção segundo os dados estatísticos da ANP.

A principal motivação para a produção do biodiesel do babaçu está no aproveitamento de um recurso natural já existente, porém, pouco explorado com condições de gerar uma miscelânea de produtos a partir da sua cadeia produtiva, além de promover emprego e renda para as famílias rurais garantindo a sua permanência no campo.

2.4.4 Processo de produção do biodiesel

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos como o craqueamento, a esterificação ou transesterificação.

O processo mais utilizado atualmente para obtenção de biodiesel é o de transesterificação, também denominado alcoólise, pois usa baixas temperaturas, podem ser empregados diferentes tipos de catalisadores, como os mais comuns, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio e tem como agentes transesterificantes, álcoois comuns, como o etanol e o metanol. Deste modo diminui os custos de produção e viabiliza o processo.

A utilização de óleos vegetais *in natura* e/ou sua mistura com o diesel não é aconselhada em motores que operam em regime de funcionamento variável, como os do setor de transportes, devido à sua alta viscosidade, baixa volatilidade e reatividade das cadeias carbônicas insaturadas, segundo MA (1999). Problemas como a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor, a obstrução nos bicos injetores e filtros de óleo, a diluição parcial do combustível no lubrificante, o comprometimento da durabilidade do motor e aumento nos custos de manutenção são comuns na utilização direta de óleos vegetais nos motores (RAMOS *et al*, 2003).

Dessa forma, a transesterificação dos óleos vegetais tem sido a solução encontrada, por ser a de mais fácil implementação, para melhorar as propriedades físicas e químicas desses óleos tornando-os apropriados para

utilização direta em motores diesel. De acordo com Paiva (2010) o biodiesel obtido a partir do processo de transesterificação possui propriedades muito próximas às dos combustíveis de origem fóssil capacitando o primeiro a ser um excelente substituto do segundo.

Exposito Parente, autor da primeira patente mundial de biodiesel, em 1980, alegou que a equivalência existente entre as propriedades fluidodinâmicas e termodinâmicas do biodiesel e do diesel permite que os dois fluidos sejam completamente miscíveis possibilitando mistura em qualquer proporção (PARENTE, 2003)

Na transesterificação, os triglicerídeos, presentes em todo óleo de origem vegetal e compostos por uma molécula de glicerol ligada a três de ácidos graxo e ácidos graxo livres (AGL), é transformado em moléculas menores de ésteres de ácido graxo (biodiesel) a partir de um agente transesterificante (álcool primário) e um catalisador (básico, ácido ou enzimático).

A utilização de um catalisador na reação é importante para aumentar a velocidade da reação e os rendimentos em ésteres.

É importante destacar que desse processo, obtém-se um subproduto nobre e de alto valor agregado: a glicerina ou glicerol. Purificada, alcança valor de mercado superior ao biodiesel em vista de aplicações na indústria farmacêutica, de cosméticos e de alimentos.

Para sua utilização, o biodiesel deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, água, catalisador residual ou álcool excedente, devendo passar pelas etapas de purificação necessárias.

A reação de transesterificação é de caráter reversível, sendo necessário um excesso de álcool na reação para aumentar o rendimento de alquil ésteres (biodiesel) e permitir a formação de uma fase separada de glicerol.

Os principais fatores que influenciam a reação de transesterificação são: o tipo de óleo, o tipo de álcool, a razão molar óleo/álcool, a quantidade e o tipo de catalisador, bem como o tempo de reação (SANTOS, 2008a).

As substâncias não transesterificantes presentes no óleo, quando em teores maiores que 2% afetam a qualidade do biocombustível contribuindo para o depósito de materiais em bicos injetores, aumento da viscosidade, e

consequentemente aumento da capacidade de cristalização do biodiesel a baixas temperaturas (TECBIO¹⁶ 2006 apud CANDEIA, 2008).

O álcool mais utilizado na obtenção do biodiesel é o metanol, que promove melhores rendimentos. Porém, considerando que o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico (etanol) no mundo e que o etanol é um álcool 100% verde, há um estímulo para a substituição do metanol pelo etanol, gerando um combustível agrícola totalmente independente do petróleo e ambientalmente sustentável.

A utilização de álcool anidro é uma forma de diminuir a formação de sabões, uma vez que a água é um dos agentes causadores de reações paralelas de saponificação, consumindo o catalisador e reduzindo a eficiência da reação de transesterificação.

Segundo Santos (2008a), a catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção de biodiesel devido a sua rapidez e facilidade que tornam esta opção economicamente viável. O catalisador básico mais utilizado é o hidróxido de sódio (NaOH), conhecido como soda cáustica. Também pode ser utilizado o hidróxido de potássio (KOH). É indicado usar cerca de 0,5% em relação ao peso do óleo. Catalisadores básicos, como os citados acima, aceleram a reação em torno de 4 mil vezes a mais que catalisadores ácidos, como o ácido clorídrico (HCl).

No entanto, a utilização de catalisadores básicos promove um maior nível de saponificação no processo, pois o catalisador reage com os ácidos graxos livres do óleo, formando sabão. A cada 1% em peso de soda cáustica usada como catalisador, cerca de 7% em peso de sabão serão originados.

A reação de transesterificação deve ser conduzida em um reator com agitação. Uma agitação muito enérgica pode provocar a formação de sabão, resultando em uma emulsão de difícil separação. A temperatura do processo pode ser ambiente ou até 70° C, para que não haja desprendimento do álcool por evaporação. Quanto maior a temperatura, menor é o tempo de reação. Temperaturas fixadas em 45° apresentam bons rendimentos para o processo.

Uma mistura entre o álcool e o catalisador deve ser preparada e adicionada ao óleo previamente aquecido (para sistemas que empregam

¹⁶ TECBIO. Disponível no site: <<http://www.tecbio.com.br/BiodieselnoBrasil>> Acessado em: 20/10/2004.

aquecimento). O tempo reacional varia de acordo com a matéria-prima, álcool e catalisador utilizados, mas a reação é considerada completa quando há um retorno à coloração original após o escurecimento da mistura.

A decantação da mistura deve ser feita para que ocorra a separação dos produtos obtidos. A fase superior corresponde ao produto principal, o biodiesel. Já na fase inferior, encontram-se glicerina (subproduto da reação), resíduo de catalisador, excesso de álcool que não reagiu, água, sabão formado durante a reação e alguns traços de ésteres e glicerídeos. (AGEITEC, 2013).

O biodiesel obtido deve ser purificado para remoção de resíduo de catalisador. Uma alternativa é a lavagem com água quente para a remoção de impurezas. Quando o catalisador utilizado é básico, a lavagem com água acidificada (0,5% HCl) neutraliza o catalisador. A fase aquosa pode ser separada dos ésteres por decantação e posterior aquecimento para secagem e remoção da umidade. (AGEITEC, 2013).

A figura a seguir esquematiza o processo de produção através da reação de transesterificação.

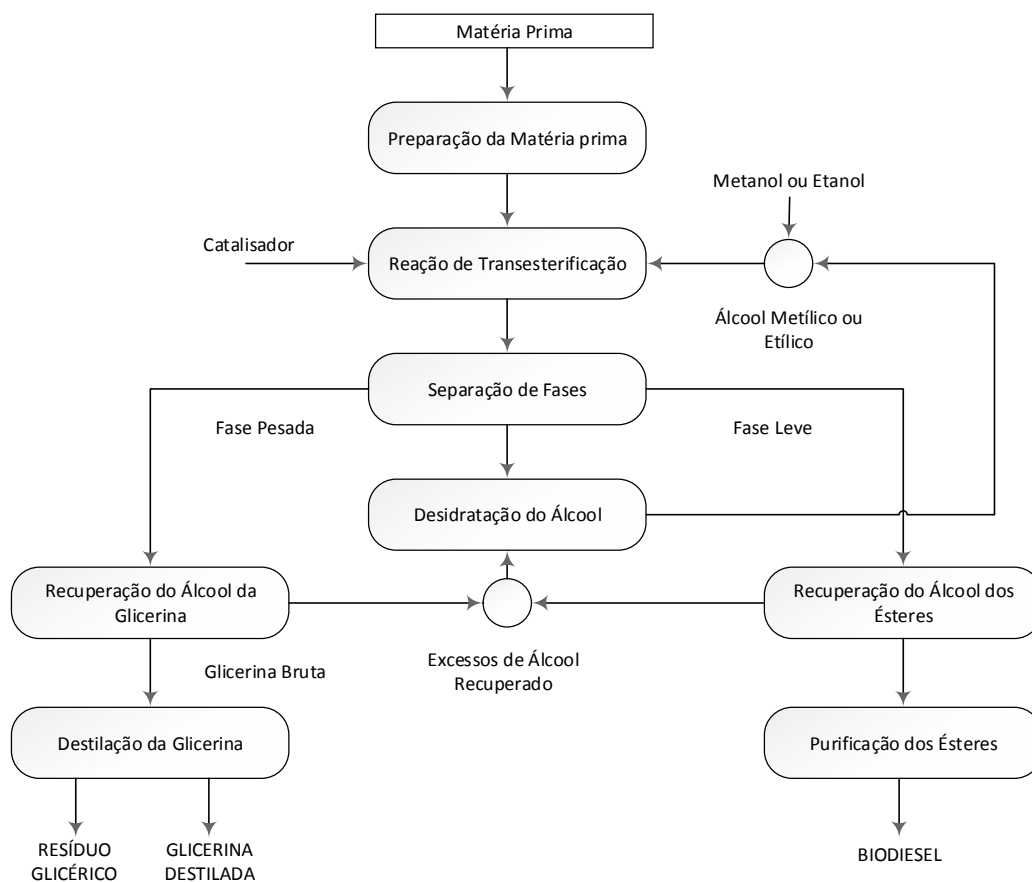


FIGURA 100- ETAPAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRASESTERIFICAÇÃO
 FONTE: AGEITEC (2013)

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CONCEITOS DE EXERGIA E EXERGOECONOMIA

O conceito de exergia começou a ser trabalhado em meados do século XIX pelo francês Nicolas L. Sadi Carnot e pelo americano Josiah Willard Gibbs. Em 1824, Carnot estudou a possibilidade de quantificar o trabalho máximo com o propósito de obter máquinas a vapor mais eficientes enquanto Gibbs em 1876 chama de “energia disponível do corpo” a quantidade máxima de trabalho mecânico que pode ser alcançada por um corpo, sem haver transferência de calor ou troca de volume (ROJAS, 2007).

Na época eram usados diferentes termos para denominar essa função termodinâmica: “trabalho técnico máximo”, “disponibilidade”, “potencial máximo de trabalho” entre outros. Foi quando em 1956 o engenheiro esloveno Zaron Rant sugeriu a palavra *exergia* para a parcela da energia que está disponível para uso em seu artigo “Exergia, uma nova palavra para trabalho disponível”. A outra parcela que não está disponível foi denominada de *anergia*.

A Primeira Lei da Termodinâmica, conhecida como “lei da conservação da energia”, trata da *quantidade* de energia e afirma que a energia não pode ser criada nem destruída. Combinada com a Segunda Lei da Termodinâmica, que trata da *qualidade* da energia e estabelece limites para que ocorra uma transformação, resulta em uma grandeza termodinâmica chamada *exergia*.

A exergia ao contrário da energia pode ser destruída ou perdida de acordo com o grau de irreversibilidade do processo (FLÓREZ-ORREGO, 2013).

Alves (2010) considera que o conceito de exergia surgiu como decorrência da segunda lei e serve para qualificar as diferentes formas de energia. Completa dizendo que trabalho é uma forma mais nobre de energia do que o calor, já que todo trabalho pode ser convertido integralmente em calor, mas o inverso não é possível.

Para Rojas (2007) a exergia é uma ferramenta útil, usada por cientistas e engenheiros para contabilizar, localizar e conhecer as causas das ineficiências e perdas do sistema bem como para identificar as melhorias que podem ser

realizadas no sistema. A exergia é uma medida tanto de quantidade quanto de qualidade.

Szargut *et al* (1988) definem exergia como “a máxima quantidade de trabalho obtida quando uma massa é trazida até um estado de equilíbrio termodinâmico com os componentes comuns ao meio ambiente, através de processos reversíveis, envolvendo interações apenas com os componentes do meio ambiente”.

Para Tsatsaronis (2007), exergia de um sistema termodinâmico é o trabalho útil máximo teórico obtido desse sistema assim que este passa de um determinado estado para o equilíbrio com o ambiente de referência.

Çengel (2013), chama atenção para o fato de que a exergia não representa a quantidade de trabalho que um dispositivo que produz trabalho realmente fornecerá após sua instalação mas, ao invés disso, a exergia representa o limite superior da quantidade de trabalho que um dispositivo pode produzir sem violar nenhuma das leis da termodinâmica. E conclui dizendo que sempre haverá uma diferença entre exergia e o trabalho real produzido por um sistema e é nessa diferença que se busca a otimização dos sistemas.

Quando um sistema não se encontra em equilíbrio com o meio ambiente, a quantidade de energia necessária para trazer esse sistema até o estado de equilíbrio termodinâmico (mecânico, térmico e químico) é chamada de exergia (SZARGUT *et al*, 1988).

Nesse contexto, o ambiente é entendido como um grande corpo ou meio em perfeito estado de equilíbrio termodinâmico, capaz de absorver quaisquer quantidades de calor, trabalho e massa sem que se alterem sua temperatura, pressão e composição química (BEJAN *et al*, 1996).

Esse sistema em desequilíbrio possui exergia positiva, caso o sistema esteja em equilíbrio sua exergia é zero. Segundo Szargut (2005) essa propriedade permite que a exergia seja uma ferramenta para estudos ambientais.

Pode-se observar, a partir dos conceitos acima citados, que a exergia de um sistema em um estado específico depende tanto das condições do ambiente quanto das propriedades do sistema. Então, para aumentar a exergia de um sistema existem duas possibilidades: trabalhar nas propriedades do sistema ou alterar as condições do ambiente, que é uma alternativa mais complicada.

Ao se combinar a análise exergética de um dado sistema com princípios econômicos obtêm-se o conceito de exergoeconomia. O termo exergoeconomia foi proposto por Tsatsaronis, em 1985, em substituição ao termo termoeconomia. Para Tsatsaronis, termoeconomia é a combinação de uma análise termodinâmica, baseada na PLT, com uma análise econômica convencional enquanto a exergoeconomia se baseia na SLT.

O conteúdo exergético de uma substância pode também servir como indicador de como ela reage com o meio ambiente, possivelmente causando dano aos seres humanos ou a outros organismos. Por exemplo, a produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha usado permite reciclar um resíduo industrial e doméstico com elevado conteúdo exergético. Apesar de que o biodiesel final possua uma elevada exergia em comparação com o óleo virgem, o reuso deste óleo minimiza o fluxo de resíduos e reduz o impacto ao meio ambiente nos percursos das águas e no solo (TALENS *et al*, 2006).

Segundo Rojas (2007), as análises exergéticas e exergoeconômicas são ferramentas úteis para avaliar, de maneira técnica, a performance termodinâmica e econômica de processos, além de servirem, também, para orientar a otimização do processo e o uso eficiente dos recursos naturais.

3.2 ANÁLISE EXERGÉTICA

A análise exergética mede o quanto de exergia está sendo destruída e verifica quais componentes do sistema são responsáveis pelas perdas com objetivo de minimizá-las.

Considerando uma sala fechada sendo aquecida usando uma resistência elétrica em que todo o calor liberado da conversão da energia elétrica em calor fica na sala caracterizando um processo 100% eficiente em termos energéticos, no entanto ocorre uma alta destruição de exergia. O processo pode ser otimizado, diminuindo essa destruição de exergia, apenas trocando a resistência por uma bomba de calor que consome menor quantidade de energia.

Em uma análise exergética o estado inicial é dado, portanto, não é uma variável. O trabalho máximo é alcançado quando o processo que o sistema

passa entre dois estados especificados é executado de modo reversível e o sistema deve se encontrar no estado morto ao final do processo.

Um sistema está em estado morto quando se encontra em equilíbrio termodinâmico com o ambiente. No estado morto o sistema está com a mesma temperatura e pressão que seu ambiente, não tem energia cinética e potencial com relação ao ambiente e não reage com o ambiente. As propriedades de um sistema no estado morto são indicadas pelo subscrito zero, P_0 , T_0 , h_0 , μ_0 e s_0 . Um sistema tem exergia igual a zero no estado morto (ÇENGEL, 2013; ORTIZ, 2013).

O conhecimento dos conceitos de vizinhança, vizinhança imediata e ambiente são importantes para determinação da propriedade exergia e para aplicação da análise exergética. Vizinhança, é tudo que está fora das fronteiras do sistema. Vizinhança imediata se refere à parte da vizinhança que é afetada pelo processo e, finalmente, ambiente refere-se à região além da vizinhança imediata cujas propriedades não são afetadas pelo processo em qualquer ponto (ÇENGEL, 2013).

3.2.1 Formas de exergia

Segundo Kotas (1995), desconsiderando-se os efeitos nucleares, magnéticos, elétricos e de tensão superficial, a exergia total E^T de um sistema pode ser dividida em quatro componentes: exergia cinética E^K , potencial E^P , física E^F e química E^{CH} , ou seja:

$$E^T = E^P + E^K + E^F + E^{CH} \quad (1)$$

A exergia cinética e potencial equivalem à energia cinética e potencial respectivamente e na maior parte das análises de sistemas térmicos, os valores das exergias cinética e potencial podem ser desprezados. Em casos de combustíveis industriais a parcela da exergia física pode ser desconsiderada por ser de menor grandeza quando comparada com a exergia química (PELLEGRINI, 2009).

Exergia Cinética

Por ser uma forma de energia mecânica, a energia cinética pode ser convertida totalmente em trabalho. Assim, a exergia da energia cinética de um sistema é igual a própria energia cinética, independentemente da temperatura e pressão do ambiente (ÇENGEL, 2013; PELLEGRINI, 2009; ORTIZ, 2013). Ou seja:

$$E^K = m \cdot \frac{v^2}{2} \quad (2)$$

onde v é a velocidade do sistema em relação ao ambiente e m é a massa.

Exergia potencial

A energia potencial, também, é uma forma de energia mecânica e pode ser totalmente convertida em trabalho. E da mesma forma que ocorre com a exergia cinética, a exergia associada à energia potencial é igual própria energia potencial independentemente da temperatura e pressão do ambiente (ÇENGEL, 2013; PELLEGRINI, 2009; ORTIZ, 2013). Ou seja:

$$E^P = mgz \quad (3)$$

onde g é a aceleração gravitacional e z é a altura do sistema com relação a um ponto de referência no ambiente.

Exergia física

A exergia física equivale à quantidade máxima de trabalho que pode ser obtido quando um sistema ou fluxo de uma substância passa de um estado inicial ao estado de referência restrito, caracterizado pela existência de equilíbrio térmico e mecânico com o meio ambiente (ÇENGEL, 2013; PELLEGRINI, 2009; FLÓREZ-ORREGO, 2013). A exergia física pode ser dada por:

$$E^F = m \cdot [(H - H_0) - T_0(S - S_0)] \quad (4)$$

onde T_0 é a temperatura do estado de referência, H e S são a entalpia e a entropia, respectivamente.

Exergia química

A exergia química é obtida quando o sistema passa do estado restrito até o estado morto e o sistema chega ao equilíbrio mecânico, térmico e químico com o ambiente (ÇENGEL, 2013; PELLEGRINI, 2009; FLÓREZ-ORREGO, 2013). É dada pela equação:

$$E^{CH} = -\Delta G + \{\sum_P nE^{CH} - \sum_R nE^{CH}\} \quad (5)$$

Para misturas de substâncias, E^{CH} é calculada pela relação:

$$E^{CH} = \sum_i x_i E_i^{CH} + RT_0 \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad (6)$$

onde, y_i é a exergia química da i -ésima substância (J/kg); x_i é a fração molar da i -ésima substância; R é a constante universal dos gases (J/kg.K); T_0 , é a temperatura (K).

Szargut; Morris; Steward¹⁷ (1988 apud Arredondo, 2009), assumem que a relação de exergia química com o poder calorífico inferior (PCI), para combustíveis sólidos e líquidos, é a mesma para substâncias químicas puras, tendo a mesma relação de componentes químicos. Assim, a exergia química é calculada pela equação:

$$E^{CH} = \beta \cdot PCI \quad (7)$$

onde: E^{CH} é a exergia química e o PCI é o Poder Calorífico Inferior, kJ/kg.

O coeficiente β é adimensional e tem diferentes expressões dependendo da fase e composição química das substâncias.

Para substâncias orgânicas contidas em combustíveis fósseis sólidos compostos de carbono, C, hidrogênio, H, oxigênio, O e nitrogênio, N, com uma relação de massa entre oxigênio e carbono menor que 0,667, β é igual a :

¹⁷ SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F.R. Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes. ed. New York: Hemisphere, 1988. 332p.

$$\beta = 1,0437 + 0,1882 \frac{H}{C} + 0,0610 \frac{O}{C} + 0,0404 \frac{N}{C} \quad (8)$$

onde H, C, O e N são as frações mássicas do hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio na substância.

Para combustíveis fósseis sólidos, incluindo a madeira, apresentando a relação oxigênio-carbono: $2,67 < O/C < 0,667$, possui o valor de β é igual a:

$$\beta = \frac{1,0438 + 0,1882 \frac{H}{C} - 0,2509 \cdot (1 + 0,7256 \frac{H}{C}) + 0,0383 \frac{N}{C}}{1 - 0,3035 \frac{O}{C}} \quad (9)$$

Para combustíveis fósseis líquidos é incluído o efeito enxofre, S, e a relação é expressa como:

$$\beta = 1,0401 + 0,1728 \frac{H}{C} + 0,0432 \frac{O}{C} + 0,2169 \frac{S}{C} (1 - 2,0628 \frac{H}{C}) \quad (10)$$

Szargut¹⁸ (2005 apud Arredondo, 2009) apresenta para biomassa em fase sólida composta de C, O e H, a seguinte expressão para o valor de β .

$$\beta = \frac{1,0438 + 0,1882 \frac{H}{C} - 0,2509 \cdot (1 + 0,7256 \frac{H}{C})}{1 - 0,3035 \frac{O}{C}} \quad (11)$$

E para substâncias biomássicas líquidas como o biodiesel será usada a expressão:

$$\beta = 1,0374 + 0,0159 \frac{H}{C} + 0,0567 \frac{O}{C} \quad (12)$$

¹⁸ SZARGUT, J. Exergy Method Technical and Ecological Applications. ed. Wit Press, 2005. 164p.

3.2.2 Interações exergéticas

A exergia, assim como a energia, pode ser transferida para ou de um sistema de três formas: calor, trabalho e fluxo de massa.

A máxima capacidade de geração de trabalho que um fluxo de calor pode fornecer em processos de troca térmica depende das temperaturas da fonte e do ambiente. Seu valor é calculado considerando o funcionamento de um motor de Carnot que operaria recebendo este calor à temperatura da fonte de calor e rejeitando calor à temperatura do ambiente. A transferência de exergia por calor pode ser determinada como:

$$E^Q = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \cdot Q \quad (13)$$

Dado que a exergia é definida como o máximo trabalho que pode ser extraído de um sistema, em dadas condições, então a exergia é o próprio trabalho. Sendo assim a transferência de exergia por trabalho é simplesmente:

$$E^W = \begin{cases} W - P_0 \Delta V & \text{para trabalho de fronteira} \\ W & \text{para qualquer outro trabalho} \end{cases} \quad (14)$$

Pode-se verificar que a transferência de exergia por trabalho, como o trabalho de mecânico e o trabalho elétrico, é igual ao próprio trabalho. Porém no caso do sistema que envolve trabalho de fronteira, como o sistema pistão-cilindro, o trabalho realizado para deslocar o ar atmosférico durante a expansão não pode ser transferido uma vez que não tem nenhuma finalidade útil pois é usado apenas para deslocar o ar, e deve ser subtraído (ÇENGEL, 2013).

A exergia de um fluxo de massa é igual à quantidade de trabalho que pode ser obtido quando o fluxo é trazido do seu estado inicial ao estado morto por processos em que a o fluxo de massa interage somente com o ambiente através de processos reversíveis (Kotas, 1995).

Define-se a transferência de exergia associada à transferência da energia com a massa como:

$$E^M = m[(h - h_0) - T_0(s - s_0)] \quad (15)$$

3.2.3 Irreversibilidades e o Teorema de Gouy-Stodola

A exergia destruída, E_D , representa o potencial de trabalho perdido, também denominada de irreversibilidade ou trabalho perdido. É a energia que poderia ter sido convertida em trabalho, mas não foi. Para otimizar um sistema busca-se minimizar a irreversibilidade a ele associada pois quanto menor for a irreversibilidade, maior será o trabalho produzido (ÇENGEL, 2013).

O Teorema de Gouy-Stodola que relaciona esse trabalho perdido e a geração de entropia é apresentado mediante a seguinte expressão:

$$E_D = T_0 \cdot S_{ger} \quad (16)$$

A entropia, outra grandeza termodinâmica, é essencial para medir a exergia de um sistema. A entropia indica o grau de desordem de um sistema e mede a parte de energia que não pode ser transformada em trabalho e então é dissipada na forma de calor. Daí infere-se que quanto maior for a geração de entropia de um sistema menor será a energia disponível e maior será a exergia destruída.

A entropia pode ser criada mas não pode ser destruída. Em processos reais a entropia gerada é positiva e em processos reversíveis a entropia é igual a zero. A entropia nunca pode ser negativa (ÇENGEL, 2013).

Irreversibilidades como atrito, mistura, reações químicas, transferência de calor com diferença finita de temperaturas sempre geram entropia, e tudo que gera entropia destrói exergia. A exergia destruída é proporcional à entropia gerada e é positiva para todo processo real e zero para processos reversíveis. Assim, a exergia está sujeita às leis da conservação somente para processos reversíveis podendo ser destruída por causa das irreversibilidades que acontecem em processos reais (KOTAS, 1995; ÇENGEL, 2013).

A análise exérgica realizada neste trabalho utiliza como base as premissas e considerações feitas por Arredondo (2009) em sua tese de doutorado.

3.3 ANÁLISE EXERGEOCONÔMICA

Em uma análise exergoeconômica os custos são quantificados a partir dos valores exergéticos dos fluxos.

Para Bejan, Tsatsaronis e Moran (1996) os objetivos da exergoeconomia são:

- Calcular individualmente os custos de cada um dos produtos gerados por um sistema;
- Entender o processo de formação de custos e o fluxo de custos no sistema;
- Otimizar variáveis específicas em um só componente; e
- Otimizar o sistema completo.

Segundo Rodriguez (2010), desde a década de 1970 tem-se desenvolvido várias metodologias de análise exergoeconômica com o objetivo de determinar os custos baseados na SLT.

Atualmente, os métodos podem ser divididos em duas vertentes segundo Alves (2010):

- Metodologia Exergoeconômica introduzida por Tsatsaronis (1985) e desenvolvida por Lozano e Valero (1993) chamada de Teoria do Custo Exergético e;
- Metodologias Estruturais apresentadas por El-Sayed e Evans (1970) e Análise Funcional Termoeconômica de Frangopoulos (1983) seguida por Von Spakovsky.

Neste trabalho de tese foi adotada a metodologia da Teoria do Custo Exergético desenvolvida por Lozano e Valero (1993) para realizar a análise exergoeconômica da produção de biodiesel de babaçu via metílica e etílica. A Teoria do Custo Exergético foi apresentada na revista *Energy* em artigo intitulado: *Theory of the Exergetic Cost*. Tem como objetivo descrever o processo de formação de custos e de avaliar a eficiência de sistemas energéticos.

A seguir serão apresentados os fundamentos da Teoria do Custo Exergético.

3.3.1.A Teoria do Custo Exergético

Lozano e Valero (1993), assumem que um dos objetivos da exergoeconomia é a determinação da base teórica para conservação e uso racional da energia. Assim, a partir da Teoria do Custo Exergético (TCE) é possível formular um critério geral que permite conhecer a eficiência energética de sistemas e explicar racionalmente o processo de formação de custos dos produtos.

Segundo Lozano e Valero (1993), uma planta termelétrica ou uma planta química são exemplos de sistemas energéticos formados por um conjunto de subsistemas ou unidades que são interligados entre si através de fluxo de massa e energia. Esses sistemas interagem com o ambiente, consumindo recursos externos que são transformados em produtos. O propósito final desta transformação é elevar a utilidade econômica destes recursos.

Considerando “P” como produto de um processo e “F” como os recursos consumidos (combustível), ambos avaliados em termos de suas exergias, escreve-se a seguinte equação:

$$F - P = I \geq 0, \quad (17)$$

onde,

$$I = T_0 S_{ger} \text{ (Teorema de Gouy-Stodola)} \quad (18)$$

A eficiência termodinâmica real ou eficiência exergética será dada pela seguinte equação:

$$\eta_e = P/F \leq 1, \quad (19)$$

um número adimensional com valor compreendido entre 0 e 1 que representa uma relação universal para avaliar a qualidade termodinâmica de um processo.

O inverso da função eficiência, definida na equação anterior, representará o custo exergético unitário do produto:

$$k_P = F/P = 1/\eta_e \geq 1 \quad (20)$$

Para Lozano e Valero (1993), o objetivo de uma otimização energética deve estar focado em minimizar o custo exergético unitário dos produtos.

Após determinar a relação conceitual entre a SLT, a eficiência e o custo exergético, a aplicação da TCE em sistemas em geral permitirá: (i) analisar a irreversibilidade ou ineficiência de um sistema, não importando o quanto complexo é este sistema (análise exergética); (ii) calcular os custos exergéticos dos fluxos internos e dos produtos finais (controle de custos); e (iii) avaliar o impacto no consumo de combustível causado pela operação incorreta de um dos componentes do sistema (auditoria exergética) (LOZANO;VALERO 1993).

Lozano e Valero (1993) assumem na TCE que a avaliação final de qualquer processo produtivo deve ser realizada em termos incorporando cada um dos recursos introduzidos dentro dos fluxos internos e dos produtos. Sistemas industriais com processo de transformação de energia são determinados por dois ambientes inter-relacionados: (i) o ambiente físico, que é composto pelos recursos naturais envolvidos e fluxos de massa e energia; e (ii) o ambiente econômico caracterizado por preços de mercado, incluindo os custos de depreciação e manutenção de equipamentos.

Para resolver um problema de análise de custos, os autores da TCE aconselham a formular tal problema de forma simples e compacta. A planta deve, previamente, ser definida como um conjunto de subsistemas ou unidades ligadas entre si e com o ambiente através de fluxos de massa, calor e trabalho.

A relação entre os fluxos e os subsistemas é estabelecida através da matriz incidência $A [n \times m]$, sendo n o número de subsistemas e m o número de fluxos. No caso de operação em regime permanente, é possível descrever os balanços de massa, energia e exergia como se pode ver nas equações a seguir:

$$A \times M = 0 \quad (21)$$

$$A \times En = 0 \quad (22)$$

$$A \times E = D \quad (23)$$

onde M , En e E são vetores coluna de dimensões $[m]$ os quais os elementos correspondem à massa, energia e exergia dos fluxos.

Quando o elemento j dos vetores M , En e E corresponde a um fluxo de massa, m_j representa a massa, En_j a energia e E_j a exergia deste fluxo. O

elemento D_j do vetor coluna D de dimensão $[n]$ representa a exergia destruída devido às irreversibilidades internas.

$$En_j = m_j (h_j - h_{j,0}) \quad (24)$$

$$E_j = m_j \cdot [h_j - h_{j,0} - T_0 (s_j - s_{j,0})] \quad (25)$$

Valero e Lozano (1993) consideram que quanto mais detalhada a definição da matriz incidência, maior são as possibilidades de analisar as causas das ineficiências da instalação. No entanto, uma matriz incidência muito detalhada implica em um aumento da complexidade no cálculo do vetor de exergia destruída, D . Portanto, faz-se necessário encontrar um nível de agregação ótimo, que fundamentalmente dependerá dos objetivos da análise em questão.

Uma planta não se resume apenas em um conjunto de fluxos e unidades. Cada unidade possui uma função produtiva particular que contribuirá para alcançar o objetivo final da produção. Assim, é necessário indicar quais fluxos constituem os produtos de cada unidade (P), quais são os recursos consumidos (F) e quais fluxos são as perdas (L). Para definir os F-P-L que melhor representam a função produtiva de um sistema, é necessário examinar as transformações energéticas que ocorrem nos subsistemas. A definição dos F-P-L deve seguir condições básicas que se resumem em: todos os fluxos que entram ou deixam os subsistemas deverão aparecer na definição $F - P - L$ apenas uma vez; todos os subsistemas deverão apresentar valores de F , P ou L positivos ou nulos de exergia e é possível especificar o balanço exergético da unidade em questão através da equação:

$$F - P - L = D \quad (26)$$

Determinação do custo exergético

Valero e Lozano (1993) formularam um procedimento para determinação de custos baseado em quatro proposições que seguem:

Proposição 1 - **P1**: O custo exergético do fluxo (E^*), do combustível (F^*) ou do produto (P^*) informa a quantidade de exergia necessária para produzi-lo. Esta

proposição permite formular tantas equações de custo exergético quanto o número de unidades existentes no sistema. Assim, considerando um problema genérico de uma planta térmica com a sua descrição através de matrizes, com n unidades e m fluxos, assumindo-se que a exergia destes fluxos é conhecida, o balanço de equações dos fluxos exergéticos das n unidades fornecerão ao sistema n equações, onde A é a matriz incidência que representa a estrutura física da planta, conforme a equação abaixo:

$$A \times E^* = 0 \quad (27)$$

A quantidade de fluxos é, normalmente, maior que a quantidade de unidades, então, serão necessárias equações auxiliares ($m-n$) para determinar os custos exergéticos dos fluxos. Em uma forma matricial, isto significa indicar elementos de uma nova matriz α (matriz produtiva) e um vetor coluna ω que informa ao sistema as equações auxiliares necessárias, de acordo com a equação a seguir:

$$\alpha \times E^* = \omega \quad (28)$$

Portanto, o sistema de equações necessário para o cálculo dos custos exergéticos dos fluxos pode ser formulado como nas equações a seguir:

$$A \times E^* = Y^* \quad (29)$$

$$A = [A/\alpha]^t \quad (30)$$

$$Y^* = [-Y^*/\omega]^t \quad (31)$$

Proposição 2 - **P2**: Na ausência de informação externa, os custos exergéticos dos fluxos que entram na planta são iguais às suas exergias. Esta proposição permite formular tantas equações quanto forem o número de fluxos que entram no sistema.

$$E_j^* = E_j \quad (32)$$

Proposição 3 - **P3**: Todos os custos gerados pelo processo produtivo devem ser incluídos nos custos dos produtos finais. Na ausência de informações externas,

assume-se um valor zero para os custos das perdas da planta. Tal proposição permite formular tantas equações quanto forem os fluxos que deixam o sistema.

$$E_j^* = 0 \quad (33)$$

Se todos os componentes têm apenas um fluxo de saída que não é classificado como um fluxo de perda, então o problema está resolvido através da aplicação das proposições citadas anteriormente. Caso contrário, equações adicionais devem ser elaboradas para cada unidade e com quantidade equivalente ao número de fluxos de saída. Neste ponto faz-se necessário utilizar a exergia para racionalmente atribuir custos, porque esta é a propriedade que permite comparar a equivalência dos fluxos de acordo com os princípios da Termodinâmica. As proposições adicionais são as seguintes:

Proposição 4a - **P4a**: Se um fluxo de saída de uma unidade é parte do combustível desta unidade, então é considerado que o custo exergético unitário deste fluxo seja igual àquele do fluxo de entrada do qual ele provém.

Proposição 4b - **P4b**: Se uma unidade possui um produto composto por vários fluxos, então o mesmo custo exergético unitário será atribuído para todos estes fluxos. A razão desta proposição se deve pelo fato de que quando dois ou mais produtos são identificados na mesma unidade, o processo de formação destes fluxos é inseparável e indistinguível para o nível de agregação considerado e, portanto, deve ser atribuído a eles um custo proporcional a suas exergias.

Determinação do custo exergoeconômico

Segundo Rucker (2010), a termodinâmica é capaz de quantificar, explicar e reduzir as irreversibilidades de um sistema energético, porém, não consegue explicar suas consequências econômicas com as formulações existentes. Essa é a função da TCE, relacionar a termodinâmica com a economia.

A Teoria do Custo Exergoeconômico pressupõe que o processo de formação dos custos exergéticos dos produtos acontece concomitantemente ao contínuo processo de degradação dos recursos energéticos. A TCE tem como objetivo calcular os custos exergoeconômicos de todos os fluxos do sistema a

partir de uma matriz de custos que define as interações do sistema do ponto de vista termodinâmico. Assim, temos que o custo exergoeconômico de um fluxo é a combinação de duas contribuições: a primeira vem do custo monetário da exergia que entra na planta e é necessário para produzir este fluxo (custo exergético) e o segundo, está associado aos outros custos monetários gerados no processo de produção e relacionados com sua aquisição (capital, manutenção, entre outros) (RUCKER, 2010; LOZANO; VALERO, 1993).

Lozano e Valero (1993), afirmam que foi Tsatsaronis quem pela primeira vez usou o procedimento de avaliar custos monetários de fluxos internos e produtos de plantas complexas. E de acordo com Tsatsaronis, pode-se escrever o balanço do custo exergoeconômico de qualquer unidade do sistema da seguinte forma:

$$\Pi_F + Z = \Pi_P \quad (34)$$

Onde Π_F (Π_P) é o custo exergoeconômico dos fluxos de combustível (produto) da unidade e Z representa a contribuição dos fatores de produção não-exergéticos. Considerando a equação anterior para todas as unidades da planta e a proposição P3 para perda de fluxo, obtem-se o seguinte sistema de equações:

$$A \times \Pi = -\dot{Z}, \quad (35)$$

Onde o vetor coluna Π representa as incógnitas custo exergoeconômico dos fluxos, Π_j . Assim como para o custo exergético, também, serão necessárias $(m-n)$ equações auxiliares para encontrar o custo exergoeconômico dos fluxos. As equações auxiliares devem ser formuladas usando as proposições P2, P3, P4a e P4b:

$$\alpha \times \Pi = \Pi_{\text{ext}} \quad (36)$$

$$\Pi_{\text{ext},j} = c_j \cdot \omega_j \quad (37)$$

Onde o vetor Π_{ext} representa a informação econômica externa dos fluxos que entram na planta.

Lozano e Valero (2010) concluem que o problema matemático para calcular os custos exergoeconômicos dos fluxos da planta requer a resolução do sistema de equações que segue:

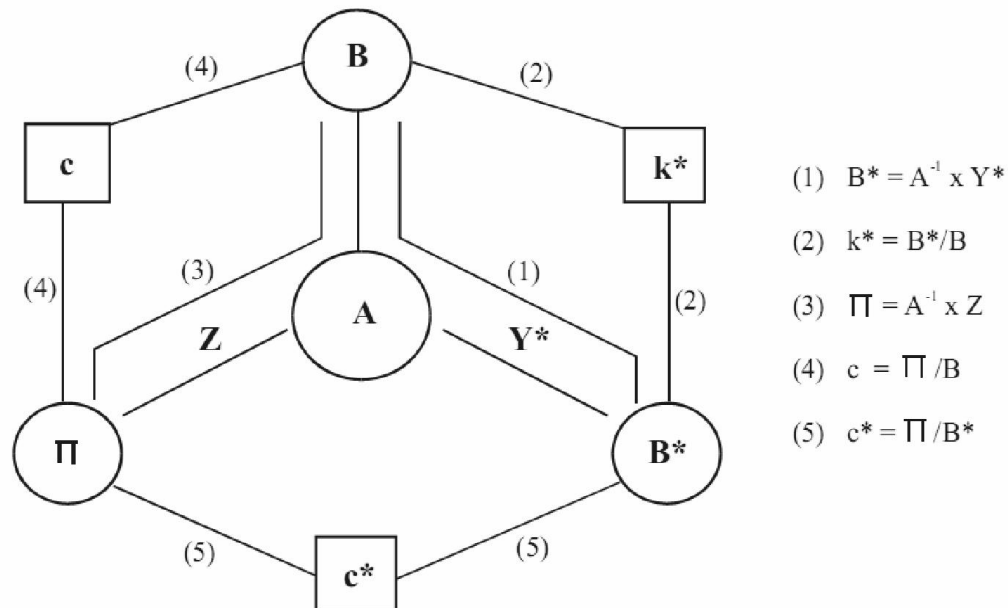
$$A \times \Pi = Z \quad (38)$$

$$Z = [-\dot{Z} / \Pi_c]^t \quad (39)$$

onde Z é o vetor que contém as informações econômicas externas.

Informações externas

A figura abaixo apresenta o procedimento de cálculo dos custos exergéticos e exergoeconômicos a partir da matriz de custos A . Ilustra a ligação entre termodinâmica e economia através da aplicação da TCE.



Até aqui considerou-se apenas plantas isoladas, sem interligação física ou econômica com outras plantas. Os efeitos desta interligação nos custos de uma análise exergoeconômica podem ser introduzidos através da alteração do vetor de informação externa. De qualquer modo, a matriz incidência de custos permanece inalterada.

4. MATERIAIS E MÉTODO

Este capítulo apresenta os materiais e a metodologia usados para análise exergética e exergoeconômica do processo de transesterificação do biodiesel de babaçu obtido via metílica e etílica.

Primeiramente verificou-se o rendimento da produção do biodiesel de babaçu via metílica e etílica realizando o processo de transesterificação em escala laboratorial. Os ensaios foram realizados no laboratório do Centro de Energias do Instituto de Tecnologia do Paraná-TECPAR.

O experimento foi feito em triplicata com três fatores: álcool, com dois níveis: metanol e etanol; tempo da reação de transesterificação com três níveis: 50 minutos, 70 minutos e 90 minutos; e por último, a temperatura da reação com três níveis: 50°C, 60°C e 70°C. Calculou-se o rendimento de cada processo e aplicou-se uma análise estatística para identificar o melhor rendimento para o processo de transesterificação.

Depois realizou-se a análise exergética e exergoeconômica da produção de biodiesel de babaçu usando uma planta geral de produção de biodiesel proposta por Arredondo (2009).

4.1 MATERIAIS

Foram relacionados os reagentes e equipamentos utilizados para o processo de transesterificação do biodiesel.

O óleo vegetal empregado nas reações de transesterificação foi o óleo de babaçu refinado adquirido na empresa de produtos químicos, Jacy Fragrâncias em Campinas-SP.

Reagentes

Na tabela abaixo estão relacionados os reagentes usados nos experimentos realizados neste trabalho.

TABELA 8 - REAGENTES USADOS NO PROCESSO

REAGENTES	PUREZA (%)	FABRICANTE
Etanol absolute PA	99,8	PANREAC
Metanol	99,9	J.T.BACKER
Ácido clorídrico	37,0	MERCK
Hidróxido de potássio	85,0	VETEC
Toluol	95,0	VETEC
Álcool isopropílico	99,0	J.T.BACKER
Carbonato de cálcio	99,0	TECPAR

FONTE: A autora

Equipamentos e acessórios

A tabela 9 lista os equipamentos usados para realização do processo de transesterificação:

TABELA 9 - EQUIPAMENTOS USADOS NOS EXPERIMENTOS

EQUIPAMENTO	ESPECIFICAÇÃO	MARCA
Agitador magnético	Modelo 752 220V 30W	FISATOM
Agitador magnético com aquecimento	Modelo 261.2 220V 600W	QUIMIS
Bomba a vapor	Modelo 1/404E 100V/220V 0,18kW	WEG
Balança de precisão	1730 RPM Modelo MARK Capacidade 500g Resolução 0,001g	BEL Engineering

FONTE: A autora

As vidrarias usadas no experimento foram: erlenmeyer de 500ml, erlenmeyer de boca estreita esmerilhada de 500ml, béquer de 500ml, kitassato de 500ml, funil de separação de 500ml, provetas de 250ml e 100ml, bureta de 50ml e condensador para refluxo (FOTO 8).



FOTO 8 - VIDRARIAS

A pesagem do óleo e do catalisador, KOH, foi realizada usando uma balança de precisão (FOTO 9). A mistura do álcool com o catalisador foi feita em um Becker de 500 ml e usou-se o agitador magnético para homogeneizar a mistura (FOTO 10). Durante o processo de transesterificação usou-se um agitador magnético com aquecimento (FOTO 11). Para a secagem usou-se uma bomba a vapor conforme foto 12.



FOTO 9 - BALANÇA DE PRECISÃO



FOTO 10 - AGITADOR MAGNÉTICO



FOTO 11 - AGITADOR COM AQUECIMENTO



FOTO 12 - BOMBA A VÁCUO

4.2 METODOLOGIA

Inicialmente são apresentadas algumas considerações a respeito dos ensaios preparatórios do óleo que devem ser realizados antes de iniciar o processo da reação de transesterificação do biodiesel.

4.2.1 Preparatórios para a reação de transesterificação

Antes de realizar a reação de transesterificação, características do óleo que comprometem a transesterificação, como índice de acidez e índice de saponificação, foram verificadas para que não ocorressem reações paralelas que comprometessem o processo.

As análises do óleo babaçu foram realizadas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT e normas internacionais da American Oil Chemist's Society-AOCS.

Índice de acidez do óleo de babaçu

O índice de acidez determina o estado de conservação dos óleos e gorduras e está relacionado com a presença, no óleo, de ácidos graxos livres que reagem com o catalisador, formando sabão. É definido como o número de mg de KOH necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama da amostra. Utilizou-se a norma NBR 14248 da ABNT para determinar o índice de acidez do óleo babaçu.

Primeiramente, pesou-se dois gramas da amostra de óleo babaçu adicionou-se, aproximadamente, 0,5 mililitros de indicador de p-naftolbenzeína e cem mililitros de solvente (solução de tolueno : água : isopropanol na proporção 100 : 1 : 99) e titulou-se com uma solução de hidróxido de potássio 0,1 mols por litro até notar a mudança da cor rosa forte para uma coloração transparente. Como o número de acidez encontrado foi inferior a três (TABELA 10), repetiu-se o experimento utilizando 20g da amostra, com os mesmos valores do solvente e indicador.

TABELA 10 - QUANTIDADE DA AMOSTRA PARA ÓLEOS CLAROS

Número de acidez (NA)	Quantidade de amostra (g)	Sensibilidade da determinação da massa
$0,0 \leq NA \leq 3,0$	20,0 + 2,0	0,05
$3,0 \leq NA \leq 25,0$	2,0 + 0,2	0,01
$25,0 \leq NA \leq 250,0$	0,2 + 0,02	0,001

FONTE: NBR 14248

O cálculo do número de acidez é feito de acordo com a equação abaixo:

$$NA = [(A - B)C_1 \times 56,1]/m \quad (40)$$

Onde:

A é o volume de solução de KOH gasto com a titulação da amostra, expressa em mililitros (ml);

B é o volume de solução de KOH gasto com a titulação do branco, expressa em mililitros (ml);

C₁ é a concentração da solução-padrão de KOH, expressa em número de moles por litro (mol/l);

m é a massa da amostra, expressa em gramas (g).

Índice de Saponificação

Para determinação do índice de saponificação foi adotado o método recomendado pela AOCS TI 1a - 64 (AOCS, 1997). Inicialmente, foi necessário fazer uma titulação com o ácido clorídrico (HCL) 0,5 normal.

A padronização do HCL foi feita adicionando-se aproximadamente 3mL (três gotas) de *metilorange* 0,4% e 25ml de água deionizada e aproximadamente 0,6625g de carbonato de sódio 99%, titulando-se com o HCl até perceber-se a mudança da coloração da solução de incolor para rosa.

De acordo com a metodologia adotada pela AOCS para se obter o índice de saponificação, deve-se pesar 2g da amostra de óleo, aferir um volume de 20ml de hidróxido de potássio em solução alcoólica (3 : 2 : 2) e 1ml de indicador e titular com o ácido clorídrico padronizado 0,5 N (3 : 2 : 1) para se verificar a quantidade de reagente necessária para reagir com um grama da massa do óleo de babaçu.

Todas as reações foram realizadas em triplicatas: duas amostras com o óleo babaçu e um branco. Na amostra com o branco adota-se a mesma

quantidade dos reagentes sem a presença do óleo. Os resultados encontram-se na (TABELA 13).

O hidróxido de potássio em solução alcoólica utilizado para obter o índice de saponificação foi preparado anteriormente. Pesou-se entre 5g e 10g de hidróxido de potássio e misturou-se de um a um litro e meio litro de álcool etílico 95% deixando em refluxo, de trinta a sessenta minutos (FOTO 13). Após decorrido esse tempo destilou-se, coletou-se o álcool e dissolveu-se vinte e sete gramas de hidróxido de potássio, novamente, em um litro do destilado.

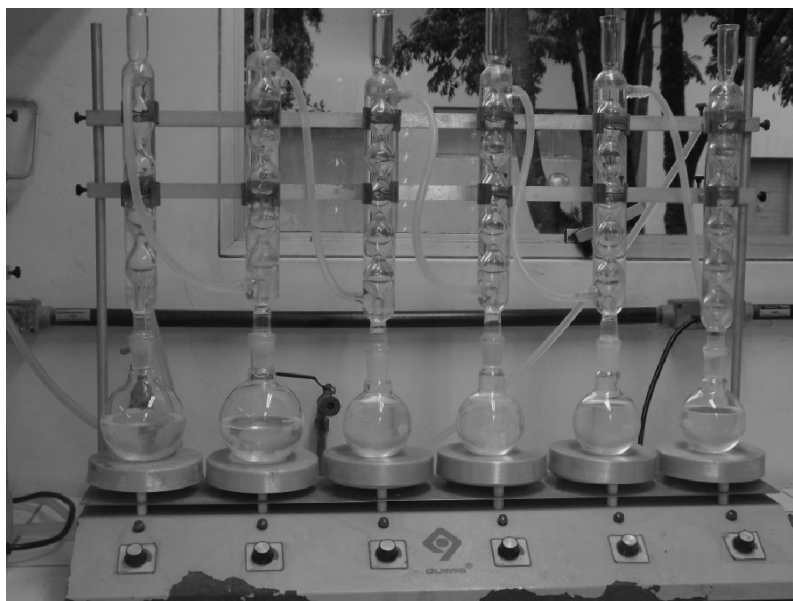


FOTO 13 - REFLUXO PARA OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO ALCOÓLICO NÃO DESTILADO

4.2.2 Processo de transesterificação do biodiesel do babaçu em laboratório

Segundo Castro *et al* (2002), o óleo de babaçu começa a se solidificar em temperaturas abaixo de 25°C. No site <http://www.simepar.br/> consta que a temperatura durante o outono em Curitiba varia de 10° a 25°C. Assim, primeiramente, o óleo solidificado foi colocado em banho maria à temperatura de 30° C e depois esperou-se esfriar até uma temperatura anterior à solidificação para realizar a pesagem.

O óleo e o hidróxido de potássio foram pesados em uma balança de precisão conforme (FOTO 14) abaixo:



FOTO 14 - PESANDO O ÓLEO

O óleo então foi colocado no agitador magnético com aquecimento e refluxo até alcançar a temperatura desejada, (FOTO 15).



FOTO 15 - AGITADOR MAGNÉTICO COM AQUECIMENTO E REFLUXO

A primeira reação que ocorre no processo é obtida a partir da mistura do agente transesterificante, o álcool, que neste trabalho foi utilizado o metanol e o etanol para comparação, com o catalisador. O hidróxido de potássio, KOH, foi catalisador usado no processo. Para homogeneizar a reação foi usado um agitador magnético.

As quantidades de KOH e de álcool a serem usadas na reação foram definidas conforme as seguintes equações propostas por Adão, et al (2014):

$$Quantidade\ KOH = \frac{(massa_{KOH/neutralizar} + massa_{KOH/catalisar})}{Pureza_{KOH}} \quad (41)$$

$$Massa_{KOH/neutralizar}(g) = V_{\text{óleo}} \times d_{\text{óleo}} \times NA_{\text{óleo}} \times 0,001 \quad (42)$$

$$Massa_{KOH/catalisar}(g) = V_{\text{óleo}} \times d_{\text{óleo}} \times Y_{cat} \quad (43)$$

Onde:

NA - é o índice de acidez do óleo de babaçu em mgKOH/g;

$V_{\text{óleo}}$ – volume do óleo de babaçu em mililitros;

$d_{\text{óleo}}$ – densidade do óleo de babaçu em g/ml;

Y_{cat} – quantidade de catalisador necessário para reação em %massa.

Observação: Considerar 1% de catalisador.

Para o cálculo da quantidade de álcool, utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Quantidade de álcool (ml)} = \frac{V_{\text{óleo}} \times d_{\text{óleo}} \times RM}{d_{\text{álcool}}} \quad (44)$$

$$RM = \frac{6 \times MM_{\text{metanol}}}{MM_{\text{triglicerídeo}}} \text{ ou } RM = \frac{12 \times MM_{\text{etanol}}}{MM_{\text{triglicerídeo}}} \quad (45)$$

Onde:

$V_{\text{óleo}}$ – volume do óleo de babaçu em mililitros;

$d_{\text{óleo}}$ – densidade do óleo de babaçu em g/ml;

$d_{\text{álcool}}$ – densidade do álcool a ser usado na reação em g/ml;

MM – massa molar;

RM - relação molar álcool/óleo expressa pela equação (45).

Observação: a relação molar 6:1 deverá ser considerada para metanol e 12:1 para etanol.

O cálculo da massa molar do triglicerídeo, o óleo de babaçu, é realizado usando a seguinte fórmula:

$$MM_{\text{triglicerídeo}} = \frac{3 \cdot MM_{\text{KOH}} \cdot 1000}{(\text{Índice de Saponificação}) - (\text{Índice de acidez})} \quad (46)$$

Na etapa seguinte, essa mistura foi adicionada ao óleo aquecido. O óleo refinado de babaçu apresenta excelentes características para obtenção de biodiesel uma vez que em sua composição predomina ésteres láuricos que interagem mais facilmente com o agente transesterificante e com o catalisador.

Aguardou-se a mistura aquecer até a temperatura desejada e iniciar a contagem do tempo da reação de transesterificação. Durante esse período a temperatura é monitorada e a reação fica sob agitação permanente.

Após a reação, o líquido foi colocado em um funil de separação para ocorrer a separação da glicerina por decantação. A glicerina fica depositada na parte inferior do funil.



FOTO 16 - SEPARAÇÃO DA GLICERINA

Após a separação dos produtos por decantação, o biodiesel localizado na parte superior do funil de separação foi lavado com 10% do volume do óleo com água deionizada para separar o álcool em excesso, durante 5min sob agitação constante (FOTO 17). Ficou um biodiesel com aproximadamente 2% de umidade o que tornou necessária a fase seguinte que é a secagem desse biodiesel. O biodiesel foi seco a vácuo, com agitação e temperatura de aproximadamente 70°C (FOTO 18). Após essa etapa o biodiesel está pronto para uso.



FOTO 17 – LAVAGEM DO BIODIESEL



FOTO 18 – SECAGEM

No processo de transesterificação obtém-se, além do biodiesel um outro produto, a glicerina que fica na parte inferior do funil de separação e possui a maior parte do catalisador, do álcool, do sabão formado pela presença dos AGL e a água formada nas reações. Segue, então, a glicerina para a etapa de neutralização que não será tratada neste trabalho.

Após obtidos os resultados da produção de biodiesel em laboratório foi realizada a análise estatística para identificação do melhor rendimento.

4.2.3 Metodologia Estatística

A busca pela combinação dos níveis de álcool com os da temperatura e com os do tempo que fornece o maior rendimento exigiu a realização de um experimento. Foi então delineado um experimento fatorial com três fatores: (i) álcool, (ii) temperatura e (iii) tempo. O fator álcool foi composto por dois níveis, etanol e metanol. O fator temperatura considerou três níveis, 50°, 60° e 70°. E para o fator tempo foram estabelecidos os níveis 50 minutos, 70 minutos e 90 minutos. Desta forma instalou-se um experimento fatorial 2x3x3. A variável resposta é o rendimento obtido.

Delineamentos fatoriais são os mais eficientes para esses tipos de experimento em que não se estabelecem fatores principais e secundários. As unidades experimentais foram alocadas de modo inteiramente casual nos pontos

experimentais e fixou-se três repetições, como forma de evitar erros sistemáticos e contornar o problema de algum eventual resultado discrepante.

No experimento fatorial, todos os fatores são testados com um resíduo único, com 36 graus de liberdade e com graus de liberdade total igual a 53, que corresponde a 54 observações (2 níveis do fator 1 x três níveis do fator 2 x 3 níveis do fator 3) totalizando 18 tratamentos com três repetições. Assim o número de graus de liberdade total é dado por $n-1=53$.

Trabalhando com os valores das três repetições como o resultado de cada ponto experimental, a descrição e análise dos dados resultantes são detalhadas como segue.

A tabela 11 apresenta os graus de liberdade dos efeitos principais e das interações, bem como do resíduo e total.

TABELA 11 – GRAUS DE LIBERDADE DO EXPERIMENTO FATORIAL COMPLETO

CAUSAS DE VARIAÇÃO	GRAUS DE LIBERDADE
Álcool (Fator A)	1
Temperatura (Fator B)	2
Tempo (Fator C)	2
Interação AxB	2
Interação AxC	2
Interação BxC	4
Interação AxBXC	4
Resíduo	36
Total	53

FONTE: A autora

A análise dos dados, por meio da técnica da Análise da Variância a três fatores, modelo fatorial completo apontou diferença significativa para o fator álcool e interações entre os fatores álcool x temperatura, temperatura x tempo e álcool x temperatura x tempo. O nível de significância adotado foi de 5%.

4.2.4 Sequência do processo de transesterificação em uma planta industrial

A seguir são ilustrados o esquema das etapas de produção do biodiesel (FIGURA 11) e a planta do processo (FIGURA 12) que será analisada neste trabalho.

A figura abaixo detalha cada etapa do processo de transesterificação mostrando o fluxo de entrada e saída de cada fase.

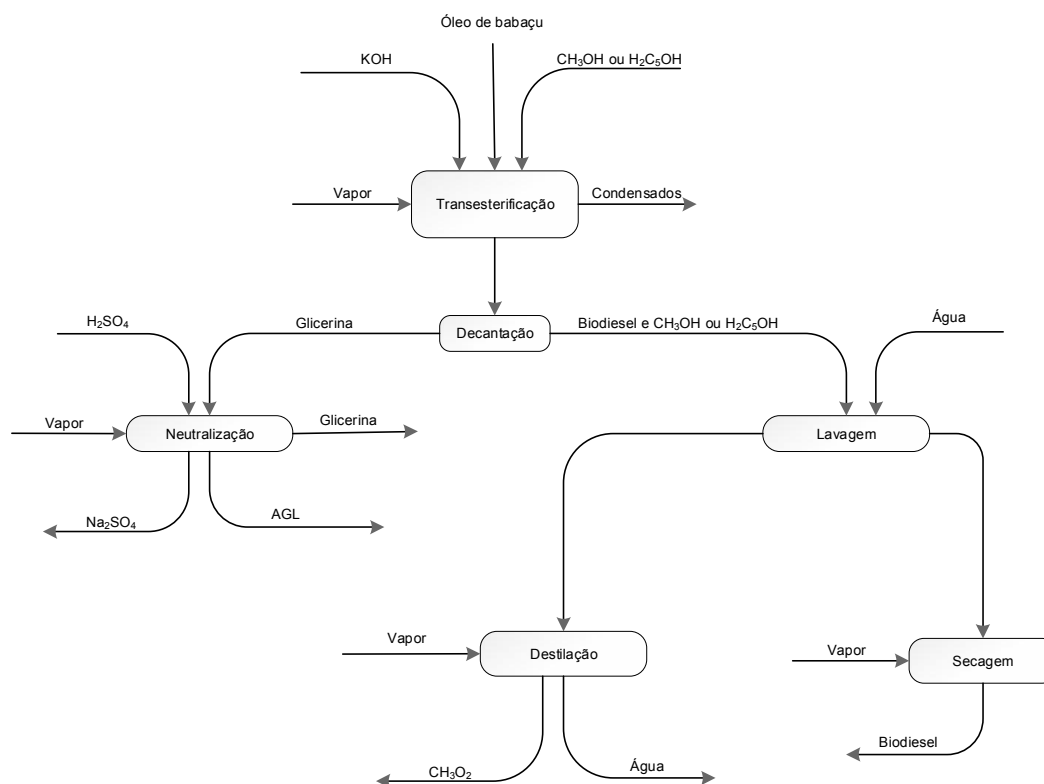


FIGURA 11 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL
 FONTE: Modificado pela autora (2014)

O esquema abaixo mostra o modelo geral de planta usado para o processo de transesterificação de biodiesel. Este foi o modelo adotado para análise deste trabalho.

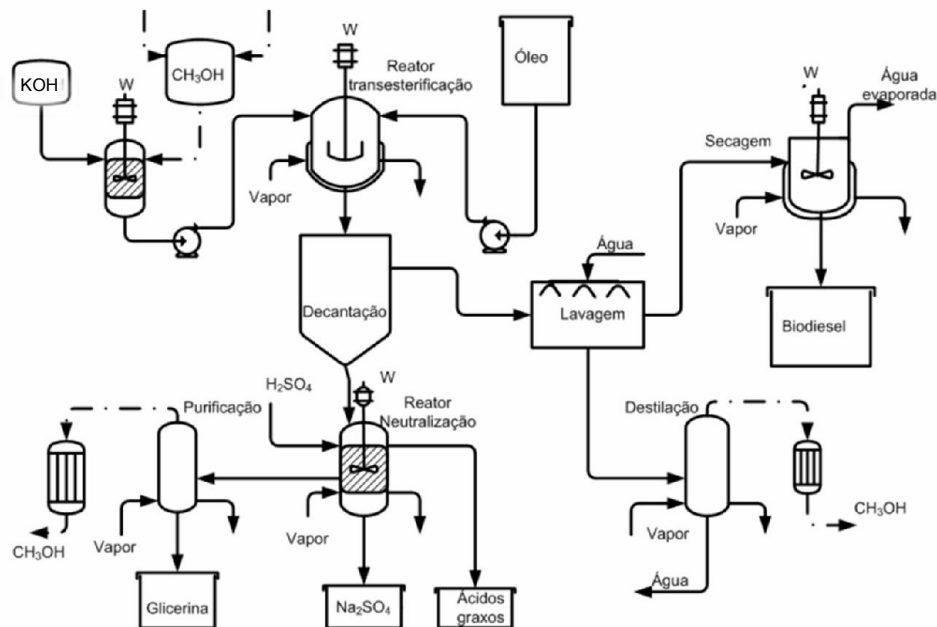


FIGURA 12 - PLANTA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE BODIESEL
FONTE: ARREDONDO (2009)

Após ocorrer a mistura entre o álcool (metanol ou etanol) e o catalisador em um primeiro reator, essa reação de transesterificação segue para o reator transesterificante onde já se encontra o óleo refinado de babaçu. Ambos os reatores requerem uma agitação permanente de 45 rpm. A mistura para produzir o biodiesel precisa de um aquecimento de até 60° C durante o período de uma hora e requer vapor, fornecido a 2,6 bar.

Após a reação de transesterificação, os produtos são separados por decantação. O glicerol ou glicerina, mais denso, fica no fundo do reator. Na parte superior fica o biodiesel que posteriormente é lavado com água para separar o álcool em excesso. Após o processo o biodiesel fica com uma umidade aproximada de 2% sendo assim necessária a sua secagem que é feita por evaporação usando vapor e agitação moderada a 15 rpm. De outro lado, o álcool (metanol ou etanol) é recuperado por um processo de destilação consumindo vapor do processo.

É feita a neutralização do glicerol que contém a maior parte do catalisador. Essa fase precisa de aquecimento até 50°C durante 30 minutos e agitação moderada de 20rpm. É usado H₂SO₄ para neutralizar a saponificação que

acontece entre os AGL e o catalisador durante a transesterificação. São liberados os AGL e ocorre a formação de Na_2SO_4 (sal).

Após o processo de neutralização, os AGL são retirados pela parte superior do reator e o sal precipitado no fundo do reator, por onde é retirado, é filtrado e usado na planta de compostagem.

Finalmente o glicerol é purificado para recuperar parte do álcool em excesso. O álcool recuperado é aproveitado no processo novamente, a glicerina e os AGL podem ser comercializados na indústria química e alimentícia respectivamente enquanto o sal formado pode ser enviado para a planta de compostagem como sugere Arredondo (2009) e a água vai para estação de tratamento de águas residuais.

O processo de produção de biodiesel a partir do processo de transesterificação usando o óleo de babaçu refinado como matéria prima foi definido como o volume de controle a ser estudado.

4.2.5 Metodologia para análise exergoeconômica

Após a definição dos fatores para se obter o melhor rendimento segue a metodologia para o cálculo das exergias e para a análise exergoeconômica do processo de transesterificação do biodiesel do babaçu.

A figura abaixo dá uma visão geral da sequência de etapas da metodologia usada que foram seguidas. Cada etapa está descrita a seguir.

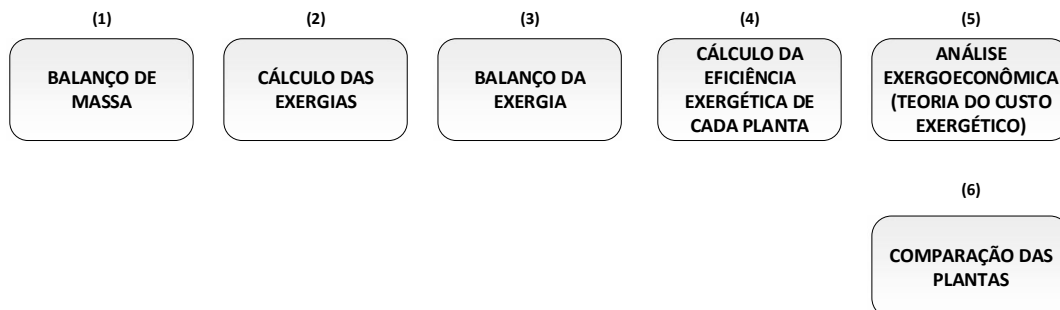


FIGURA 13 - ETAPAS DO MÉTODO
FONTE: A autora

(1) Balanço de Massa

Para realizar o balanço de massa da planta de produção de biodiesel de babaçu obtido por rota metílica e etílica, foram considerados todos os valores de entrada na planta: óleo refinado de babaçu, metanol (CH_3OH) ou etanol ($\text{H}_2\text{C}_5\text{OH}$), KOH , H_2SO_4 , água, eletricidade e vapor, e os de saída: biodiesel, glicerina, metanol (CH_3OH), etanol ($\text{H}_2\text{C}_5\text{OH}$), Na_2SO_4 e ácidos graxos livres.

As quantidades de entrada da planta adotada e as porcentagens de saída foram baseadas em experimentos já conhecidos na literatura. O rendimento do processo de transesterificação do óleo de babaçu foi baseado no experimento realizado em laboratório.

(2) Cálculo das Exergias

Para o cálculo da exergia de compostos de origem biomássica segue-se o procedimento proposto por Arredondo (2009).

Cálculo da exergia química dos compostos biomássicos

A exergia química dos compostos biomássicos é calculada pela seguinte equação:

$$E^{CH} = \beta \cdot PCI \quad (46)$$

Onde:

β – coeficiente;

PCI - Poder Calorífico Inferior

O coeficiente β tem diferentes expressões dependendo da fase e composição química das substâncias. Para substâncias biomássicas líquidas, como o biodiesel, glicerina, AGL e TG é usada a equação abaixo:

$$\beta = 1,0374 + 0,0159 \frac{H}{C} + 0,0567 \frac{O}{C} \quad (47)$$

Onde:

H, C e O – porcentagem mássica do hidrogênio, carbono e oxigênio presentes na biomassa líquida.

Cálculo da porcentagem mássica do óleo do babaçu, do biodiesel, da glicerina e do AGL

O cálculo da porcentagem mássica do carbono, do hidrogênio e do oxigênio presentes no óleo do babaçu e no biodiesel do babaçu foi feito baseando-se na composição molar, que é a mesma tanto para o óleo quanto para o biodiesel, nos grupos constitutivos e no número de átomos de cada composto.

A porcentagem mássica do carbono, hidrogênio e oxigênio presentes na glicerina e no AGL foram calculadas a partir do peso molecular e da fórmula química de cada um. Esses dados já são conhecidos na literatura.

As exergias específicas do metanol e do etanol, dos insumos KOH, H₂SO₄, H₂O e Na₂SO₄ foram obtidas na literatura, bem como as exergias referentes a eletricidade, trabalho mecânico e vapor foram baseadas no trabalho de Arredondo (2009).

Cálculo do Poder Calorífico

O poder calorífico é uma das mais importantes características de um combustível e indica a quantidade do calor que se liberta durante a combustão completa do combustível. Pode ser obtido experimentalmente ou em forma analítica sempre que seja conhecida a composição química elementar da substância (ARREDONDO, 2009).

O Poder Calorífico Inferior (PCI) e o Poder Calorífico Superior (PCS) de combustíveis líquidos podem ser encontrados conforme:

1. Arredondo (2009) que calcula o PCI assumindo que a água formada do hidrogênio que faz parte da composição do combustível encontra-se na fase vapor e usa a seguinte relação:

$$PCI = PCS - 0,0894 * 2442,3 * H \quad (48)$$

O valor 2.442,3 kJ/Kg corresponde à entalpia de vaporização da água à pressão de 1 bar e o cálculo do PCS é feito de acordo com a equação a seguir:

$$PCS = 349,1C + 1178,3H + 100,5S - 103,4O - 15,1N - 21,1A \quad (49)$$

2. Fórmula empírica de Mendeleiev:

$$PCI = 339C + 1030H - 109(O - S) - 24W \quad (50)$$

$$PCI = PCS - 225H - 25W \quad (51)$$

Onde C, H, S, O, N, A e W são respectivamente as porcentagens mássicas de carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio, cinzas e umidade no combustível.

O PCS e PCI tem unidades em kJ/kg e os valores para C, H, S, O, N, A e W devem estar escritos em porcentagem.

Segundo Teixeira (2003), existem poucos trabalhos mencionando o poder calorífico dos componentes do coco babaçu e tais valores variam de região para região, de acordo com o solo, clima, espécie, etc.

(3) Balanço Exergético

Considerando a exergia de todos os fluxos que entram e que saem da planta, pode-se fazer o balanço de exergia de acordo com a equação abaixo.

$$E_O + E_{In} + E_V + E_{H_2O} + E_W = E_P + E_{Sp} + E_R + E_C + E_D \quad (52)$$

Onde as exergias de entrada são: E_O - exergia do óleo, E_{In} - exergia dos insumos (metanol/etanol, água e H_2SO_4), E_V - exergia do vapor, E_{H_2O} - exergia da água usada na lavagem do biodiesel e E_W - exergia do trabalho mecânico, as exergias de saída são: E_P - exergia do produto (biodiesel), E_{Sp} - exergia dos subprodutos (glicerina, AGL, metanol/etanol recuperado e Na_2SO_4), E_R - resíduos, E_C - condensados e finalmente E_D - exergia destruída ou irreversibilidade.

(4) Cálculo das Eficiências Exergéticas para Produção de Biodiesel

A equação abaixo mostra a definição de eficiência, segundo Arredondo (2009), usada para avaliar a planta de biodiesel ($\eta_{E,B}$):

$$\eta_{E,B} = \frac{E_P}{E_O + E_{In} + \Delta E_V + \Delta E_{álcool} + E_W + \Delta E_{H_2O}} \quad (53)$$

Onde $\Delta E_{álcool}$ corresponde à exergia do álcool, metanol ou etanol, consumido na reação de transesterificação e ΔE_{H_2O} à exergia da água evaporada na lavagem do biodiesel.

(5) Análise Exergoeconômica (Teoria do Custo Exergético)

A metodologia de análise exergoeconômica utilizada neste trabalho para determinar o custo do processo de produção de biodiesel de babaçu obtido via metílica e etílica através de uma reação de transesterificação é baseada na Teoria do Custo Exergético, metodologia proposta por Lozano e Valero (1993).

Para analisar o sistema de produção de biodiesel via transesterificação metílica e etílica de um ponto de vista exergoeconômico, foi considerada a estrutura produtiva proposta por Arredondo (2009), mostrada na figura abaixo:

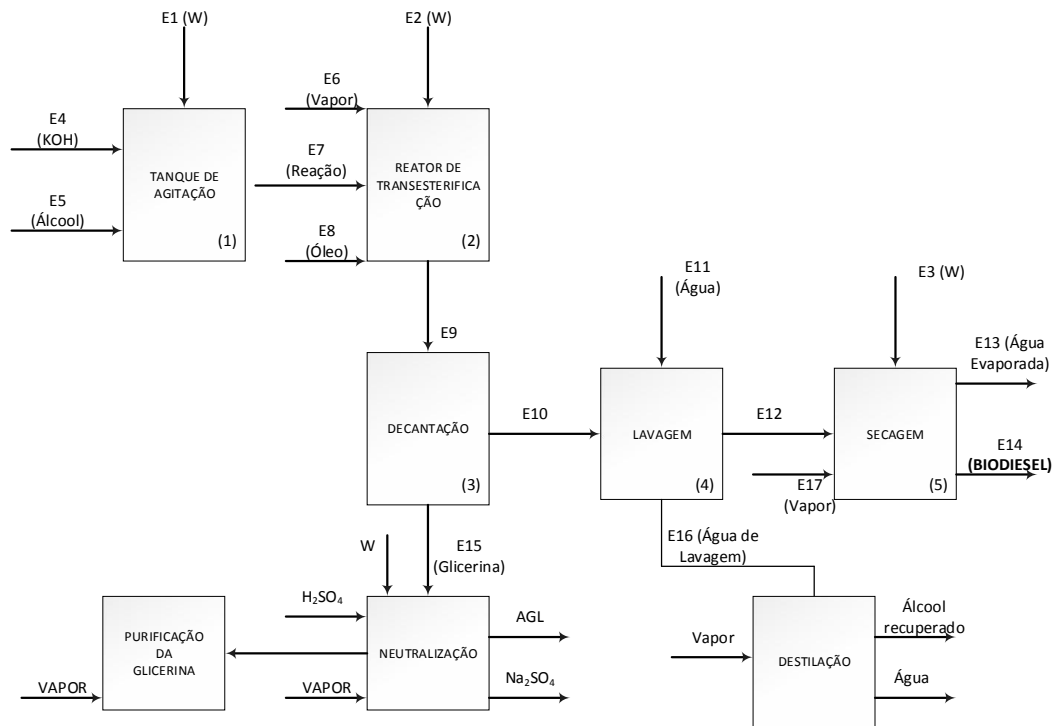


FIGURA 14 - ESQUEMA DE FLUXOS DA PLANTA DE BIODIESEL
FONTE: A autora

Nessa estrutura são considerados os seguintes fluxos de exergia: de energia elétrica (E_1 , E_2 e E_3), fluxos de entrada de vapor (E_6 e E_{17}), fluxo de entrada do KOH (E_4), fluxo de entrada do álcool (E_5), fluxo exergético de água (E_{11} e E_{16}), fluxo exergético da reação entre o KOH e o álcool (E_7), fluxo da exergia do produto que sai do reator de transesterificação (E_9), fluxo exergético do biodiesel (E_{10} , E_{12} e E_{14}), fluxo exergético da glicerina (E_{15}) e o fluxo exergético relacionado às perdas (E_{13}).

Para este trabalho não foram considerados para o cálculo exergoeconômico as etapas de neutralização e purificação da glicerina.

A estrutura produtiva dessa planta possui 5 subsistemas. Com o auxílio da Teoria de Custo Exergético (TCE) é possível calcular os custos exergéticos e monetários de todos os fluxos do sistema (FIGURA 14).

A determinação da variável custo exergético é fundamental para a análise do sistema uma vez que define o consumo real de exergia que foi necessário para produzir determinado fluxo e produto.

Cálculo dos custos exergéticos

O sistema de produção de biodiesel é constituído de 17 fluxos e 5 subsistemas, sendo necessárias 12 equações auxiliares para a construção da matriz de custos. Segue o procedimento para formulação das equações auxiliares.

Matriz incidência de custos (A)

Utiliza-se a proposição P_1 para construir a matriz de incidência $A [n \times m]$, onde o n representa o número de subsistemas e o m representa o número de fluxos do sistema, baseados na estrutura produtiva da planta de produção de biodiesel. Assim, o sistema de equações pode ser representado da seguinte forma:

$$A[5 \times 17] x E^*[5 \times 1] = 0 \quad (54)$$

A proposição P_1 consta de todos os fluxos que entram e saem de cada componente do sistema.

Equações auxiliares

Nesse sistema serão necessárias 12 equações auxiliares para determinar os custos exergéticos dos fluxos. De forma matricial, isso significa declarar elementos de uma nova matriz α , matriz produtiva, e um vetor coluna ω , com dimensão $[17 \times 1]$, que informa ao sistema as equações auxiliares necessárias, conforme a equação que segue:

$$\alpha[12 \times 17] x E^*[12 \times 1] = \omega[12 \times 1] \quad (55)$$

O sistema de equações necessário para o cálculo dos custos exergéticos dos fluxos pode ser formulado de acordo com as equações abaixo:

$$A[17 \times 17] x E^*[17 \times 1] = Y^*[17 \times 1] \quad (56)$$

$$A[17 \times 17] = [A[5 \times 17] / \alpha[12 \times 17]] \quad (57)$$

$$Y^*[17 \times 1] = [-Y^*[5 \times 17] / \omega[12 \times 1]] \quad (58)$$

Utiliza-se a proposição P₂ para os fluxos que entram no sistema. O custo para aqueles fluxos que entram no sistema é igual a seu valor exergético, uma vez que o sistema não teve custo exergético para produzi-lo. Assim, define-se as seguintes equações auxiliares:

$$E_1^* = E_1 \quad (59)$$

$$E_2^* = E_2 \quad (60)$$

$$E_3^* = E_3 \quad (61)$$

$$E_4^* = E_4 \quad (62)$$

$$E_5^* = E_5 \quad (63)$$

$$E_6^* = E_6 \quad (64)$$

$$E_8^* = E_8 \quad (65)$$

$$E_{11}^* = E_{11} \quad (66)$$

$$E_{17}^* = E_{17} \quad (67)$$

A proposição P_3 pode ser aplicada para o fluxo de perdas dos componentes dissipativos do processo:

$$E_{13}^* = 0 \quad (68)$$

A proposição P_{4a} não foi usada nessa planta.

A proposição P_{4b} que se aplica quando um subsistema possui um produto composto por vários fluxos, então o mesmo custo exergético unitário será atribuído para todos esses fluxos. Os subsistemas que se enquadram nessa premissa são: decantação e lavagem.

$$\frac{1}{E_{10}} \cdot E_{10}^* = \frac{1}{E_{15}} \cdot E_{15}^* \quad (69)$$

$$\frac{1}{E_{12}} \cdot E_{12}^* = \frac{1}{E_{16}} \cdot E_{16}^* \quad (70)$$

O sistema de equações na forma matricial para o cálculo dos custos exergéticos é apresentado abaixo:

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17	E*	Y
P1	1	1	0	0	1	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E*1	0
	2	0	1	0	0	0	1	1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	E*2	0
	3	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	E*3	0
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	-1	0	0	0	-1	0	E*4	0
	5	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	-1	0	0	1	E*5	0
P2	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E*6	E1
	7	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E*7	E2
	8	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E*8	E3
	9	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E*9	E4
	10	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E*10	E5
	11	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E*11	E6
	12	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E*12	E8
	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	E*13	E11
	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	E*14	E17
P3	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	E*15	0
P4-b	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/E10	0	0	0	0	-1/E15	0	0	E*16	0
	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/E12	0	0	0	-1/E16	0	E*17	0

X

=

Custo exergético unitário (k)

Valero e Lozano (1986), definem custo exergético unitário de um determinado fluxo como a quantidade de exergia gasta pelo sistema para produzir uma unidade de exergia desse fluxo.

Com os custos exergéticos calculados, definiu-se e quantificou-se o custo exergético unitário dos fluxos (k_j):

$$k_j = \frac{E_j^*}{E_j} \quad (71)$$

O objetivo dessa variável adimensional é mapear a formação dos custos físicos do sistema.

Cálculo dos custos exergoeconômicos

Ao considerar os aspectos econômicos dos fatores são introduzidos: preços de mercado e custos de depreciação e manutenção da instalação. Considerando as equações da proposição P₁, já descritas, tem-se o seguinte sistema de equações:

$$A[5 \times 17] \times \Pi[5 \times 1] = -\dot{Z}[5 \times 1] \quad (72)$$

Onde o vetor coluna Π representa as incógnitas dos custos exergoeconômicos dos fluxos, Π_j , e \dot{Z} representa os custos de aquisição e manutenção dos componentes da instalação. Da mesma forma como ocorreu para os custos exergéticos, as equações auxiliares serão necessárias para calcular os custos exergoeconômicos dos fluxos, onde o vetor Π_{ext} representa a informação econômica externa dos fluxos que entram na planta, conforme as equações a seguir:

$$\alpha[12 \times 17] \times \Pi[12 \times 1] = \Pi_{ext}[12 \times 1] \quad (73)$$

As equações foram formuladas usando as proposições P₂, P₃ e P_{4b}. O cálculo dos custos exergoeconômicos dos fluxos da planta requer a resolução do sistema de equações proposto a seguir, onde Z é o vetor que contém as informações econômicas externas:

$$Z[17 \times 1] = \left[-\frac{\dot{\Pi}[5 \times 1]}{\Pi_{ext}[12 \times 1]} \right]^t \quad (74)$$

$$A[17 \times 17] \times \Pi[17 \times 1] = Z[17 \times 1] \quad (75)$$

A seguir, o sistema de equações na forma matricial para o cálculo dos custos exergoeconômicos.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17	Π	Z
P1	1	1	0	0	1	1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Π *1	-ZRA
	2	0	1	0	0	0	1	1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	Π *2	-ZRB
	3	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0	-1	0	0	Π *3	-ZSEP
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	-1	0	0	0	-1	0	Π *4	-ZLAV
	5	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	-1	0	0	1	Π *5	-ZSEC
P2	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Π 6	cEE ₁
	7	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Π *7	cEE ₂
	8	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Π *8	cEE ₃
	9	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Π *9	cKOH
	10	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Π *10	cALC
	11	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Π *11	0
	12	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Π *12	cOLE
	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	Π *13	0
	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	Π *14	0
P3	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	Π *15	0
P4-b	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/E10	0	0	0	0	-1/E15	0	0	Π *16	0
	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/E12	0	0	0	-1/E16	0	Π *17	0

X

=

Informação econômica externa dos equipamentos

A taxa de investimento para aquisição e manutenção dos equipamentos (\dot{Z}_i) é expressa em unidade monetária por unidade de tempo, para obter uma homogeneização das unidades no cálculo dos custos exergoeconômicos:

$$\dot{Z}_i = \frac{Z_i * CRF * \varphi}{N h . 3600} \quad (76)$$

Onde Z_i , representa os custos de aquisição dos equipamentos, já os custos de manutenção e operação foram introduzidos através do fator de manutenção, $\varphi=1,06$, que corresponde a 6% do custo dos equipamentos e CRF é o fator de recuperação de capital.

$$CRF = i . \left[\frac{(1+i)^{n_{ano}}}{(1+i)^{n_{ano}} - 1} \right] \quad (77)$$

Para o cálculo do CRF foi considerada a seguinte taxa de anual de juros, $i=12,7\%$, a vida útil da instalação $n_{ano}=10$ e o número estimado de horas de operação da instalação por ano, $n_h = 8000$ (LOZANO;VALERO, 1993).

Para este trabalho o custo de aquisição dos equipamentos foi obtido através de estimativas de investimentos feitos por empresas como a Dedini Indústrias de Base e TECBIO que realizam a implantação de usinas para produção de biodiesel. Suas planilhas de custos estão disponíveis no site do BNDES (VECCHIO, 2006).

Considerou-se que a capacidade produtiva da planta proposta por Arrendondo (2009), é de 100.000 toneladas anuais, considerada padrão para plantas industriais de biodiesel por Parente (2006). O investimento inicial para a usina foi de R\$29.000,00 com horizonte de 10 anos de vida útil, conforme tabela abaixo:

TABELA 12 – INVESTIMENTO DOS EQUIPAMENTOS

EQUIPAMENTO	INVESTIMENTO (R\$)
Tanque de Agitação	2.500,00
Tanque de Transesterificação	19.000,00
Separador	2.500,00
Lavador	2.500,00
Secador	2.500,00

FONTE: VECCHIO (2006)

Informação econômica externa dos fluxos de entrada.

Dos fluxos de entrada, desprezou-se os custos relativos aos fluxos de entrada de água e vapor. O custo dos fluxos de entrada (E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_5 e E_8) são dados em R\$/s:

$$\Pi_i = custo_i \cdot \frac{\dot{m}_i}{\rho_i} \quad (78)$$

Onde $custo_i$ é a tarifa cobrada por aquele combustível, em R\$/m³ e ρ_i é a densidade absoluta desse combustível.

No caso do custo exergoeconômico da energia elétrica usou-se o consumo/h.

Custo exergoeconômico unitário dos fluxos (c)

Os custos exergoeconômicos unitários (c) avaliam e quantificam a evolução dos custos exergoeconômicos dos fluxos ao longo do sistema. É o custo em unidade monetária R\$ por GJ de cada fluxo.

$$c_j = \frac{\Pi_j}{E_j} \quad (79)$$

Fator exergoeconômico (ξ_i)

O fator exergoeconômico (ξ_i) é aplicado para avaliar as possibilidades de melhorias em um projeto. Há dois fatores que são trabalhados visando obter melhores valores para o produto final de uma planta: os valores empregados em investimento, operação e manutenção (Z) e o custo relacionado à exergia destruída.

$$\xi_i = \frac{\dot{Z}_i}{\dot{Z}_i + C_D} \quad (80)$$

Onde \dot{Z}_i é a taxa de custo de investimento e C_D , é a taxa de custo da exergia destruída.

Entende-se que quando (ξ_i) apresenta um valor elevado, a maior contribuição para o custo do produto deve-se ao alto custo do investimento em equipamento ou em operação e manutenção. Caso o valor de (ξ_i) seja baixo o principal fator que contribui para a formação do custo do produto é a exergia destruída. Assim, o fator exergoeconômico direciona as melhorias que devem ser feitas no sistema, ou melhorando a eficiência exergética do equipamento, diminuindo a exergia destruída, ou reduzindo os custos do investimento e os custos de manutenção e operação.

Taxa de custo da exergia destruída

É a variável que define a taxa de custo desperdiçado durante o funcionamento do sistema. Considera-se que o valor encontrado da taxa de custo da exergia destruída refere-se àquele valor necessário para consumir uma quantidade de combustível a mais para gerar a mesma quantidade de exergia que foi destruída. Assim, essa taxa é definida segundo a fórmula abaixo:

$$C_d = c_{combustível} \cdot E_D \quad (81)$$

Onde:

$c_{combustível}$ é o custo exergoeconômico do combustível.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados todos os resultados obtidos desde os ensaios preparatórios do óleo de babaçu para o processo de transesterificação ao balanço de massa e de exergia do processo. Foi realizada uma comparação das eficiências entre os dois processos de transesterificação, via metílica e etílica e a apresentação da análise exergoeconômica dos dois processos.

5.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS PREPARATÓRIOS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO

5.1.1 Índice de acidez

O índice de acidez encontrado nas duas amostras usadas para o ensaio indica que o óleo babaçu analisado é adequado para produção de biodiesel a partir de uma reação de transesterificação, sem necessidade de tratamento prévio como acontece com a maioria dos óleos vegetais segundo Santos (2008a).

Para que o processo de transesterificação seja satisfatório, os óleos vegetais devem conter no máximo 3% de acidez (EMBRAPA, 2009).

Os resultados dos ensaios para indicar o índice de acidez do óleo de babaçu utilizando 2g e 20g são mostrados nas tabelas 13 e 14.

TABELA 13 - RESULTADOS DOS ÍNDICES DE ACIDEZ UTILIZANDO 2g DA AMOSTRA

DESCRIMINAÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
Massa do óleo	2,0346 g	2,0185 g	2,0106 g
Volume do KOH	0,5 ml	0,6 ml	0,5 ml
Volume do solvente	100 ml		
Número de Acidez	1,1200 mg KOH/g	1,4021 mg KOH/g	1,1261 mg KOH/g

FONTE: A autora

TABELA 14 - RESULTADOS DOS ÍNDICES DE ACIDEZ UTILIZANDO 20g DA AMOSTRA

DESCRIMINAÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2
Massa do óleo	20,009 g	20,060 g
Volume do KOH	1,75 ml	1,85 ml
Volume do solvente	100 ml	
Número de Acidez	0,4667 mg KOH/g	0,4938 mg KOH/g

FONTE: A autora

5.1.2 Índice de Saponificação

O resultado encontrado do índice de saponificação indicou que o óleo de babaçu analisado é apropriado para obtenção de biodiesel. Os valores obtidos nos ensaios são compatíveis com os valores encontrados na literatura conforme apresentado nas tabelas 4 e 5.

A tabela 15 abaixo mostra o resultado do índice de saponificação encontrado nas duas amostras.

TABELA 15 - RESULTADO DO ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

DESCRIMINAÇÃO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	BRANCO
Massa do óleo	2,416 g	2,440 g	X
Volume de HCl	9,7 ml	9,8 ml	27,6 ml
Índice de Saponificação	250 mg KOH/g	248 mg KOH/g	X

FONTE: A autora

5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise dos resultados dos rendimentos do processo de transesterificação obtidos em laboratório foi feita através de um delineamento fatorial com três fatores já descrito.

Foi realizada uma Análise de Variância para a comparação entre os rendimentos dos diferentes níveis dos três fatores, tanto para os fatores principais quanto para as interações duplas e a interação tripla. Aceitou-se que havia evidências suficientemente fortes de diferenças entre os valores comparados quando o nível de significância calculado (o p-valor) foi menor do que 0,05, ou seja, menor que 5%, o que equivale a dizer com valores de confiança nas diferenças maiores que 95%.

A tabela 16 apresenta os resultados da Análise da Variância aplicada aos dados experimentais.

TABELA 16 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA A 3 FATORES PARA O RENDIMENTO DE BIODIESEL

	GL	SQ	QM	F	p	
ÁLCOOL	1	0,024597	0,024597	11,27	0,002**	
TEMPERATURA	2	0,010370	0,005185	2,38	0,107	NS
TEMPO	2	0,005726	0,002863	1,31	0,282	NS
ÁLCOOL x TEMPERATURA	2	0,024973	0,012487	5,72	0,007**	
ÁLCOOL x TEMPO	2	0,009515	0,004757	2,18	0,128	
TEMPERATURA x TEMPO	4	0,064378	0,016095	7,37	0,000**	
ÁLCOOL x TEMPERATURA x TEMPO	4	0,049644	0,012411	5,69	0,001**	
ERRO	36	0,078583	0,002183			
TOTAL	53	0,267785	0,002183			

FONTE: A autora

* - significativo ($p \leq 0,05$)

** - altamente significativo ($p < 0,01$)

NS - Não significativo ($p > 0,05$)

Os valores-p apontam que há diferença significativa entre os tipos de álcool usados no processo e nas interações álcool vs temperatura, temperatura vs tempo e álcool vs temperatura vs tempo. A primeira constatação dos resultados é que tanto o tempo como a temperatura só terão importância significativa quando combinados entre si ou se combinados com os tipos de álcool.

Tipo de álcool

Observou-se no experimento que o tipo de álcool usado em um processo de produção de biodiesel é significativo, pois o valor-p correspondente é $p = 0,002 < 0,05$. Assim, mostra-se que o metanol que apresentou uma média de rendimento igual a 90% tem rendimento significativamente superior ao do etanol que foi de 85%, confirmando resultado já conhecido na literatura.

Metanol

Observando o gráfico 6 e o quadro 2 pode-se constatar que o processo de transesterificação via metílica teve um rendimento muito próximo para as três temperaturas (50°C, 60°C e 70°C).

Quando se considera as interações entre o tempo e a temperatura pela via metílica observa-se que o melhor rendimento aconteceu para o tempo de 70 minutos para as três temperaturas.

TEMPERATURA	TEMPO			
	50'	70'	90'	TOTAL
50°C	0,9082	0,9396	0,8181	0,8886
60°C	0,8745	0,9221	0,9191	0,9052
70°C	0,9090	0,9323	0,8860	0,9064
TOTAL	0,8945	0,9313	0,8744	0,9001

QUADRO 2 – RENDIMENTO MÉDIO DO METANOL SEGUNDO TEMPERATURA x TEMPO
FONTE: A autora

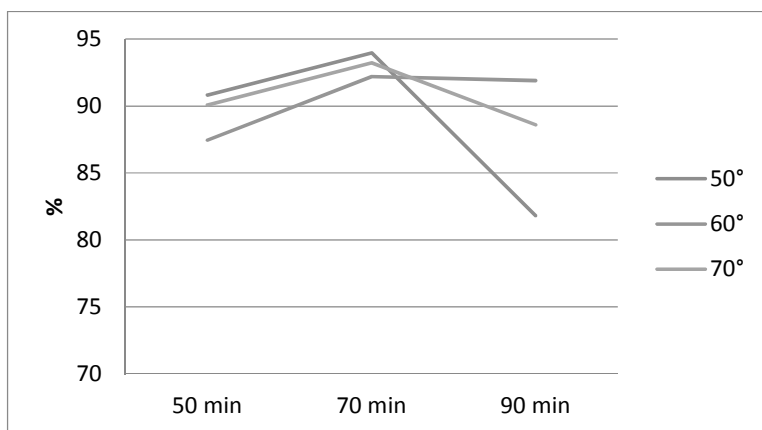


GRÁFICO 6 – RENDIMENTO MÉDIO DO METANOL SEGUNDO TEMPERATURA x TEMPO
FONTE: A autora

Verificou-se que usando metanol, os melhores rendimentos ocorreram aos 50 e 70 minutos, não havendo diferença estatisticamente significativa entre esses dois tempos, independe da temperatura.

Assim, com o intuito de diminuir o trabalho mecânico e o consumo de energia, a temperatura e o tempo recomendáveis para processo de transesterificação via metílica usando óleo de babaçu são T1 (50°C) e H1 (50min), respectivamente.

Etanol

O gráfico 7 e o quadro 3 mostraram na interação etanol x temperatura x tempo, que a transesterificação via etílica apresentou um melhor rendimento para as temperaturas de 50°C e 60°C.

Para 50 °C não houve diferença significativa entre os tempos de 70 e 90 minutos. O mesmo rendimento foi obtido para a temperatura de 60°C e 90 minutos. Observou-se também rendimento semelhante para 70°C e 50 minutos.

Desta forma, recomenda-se a utilização para o processo de biodiesel etílico uma das duas combinações 50°C e 70 minutos ou 70°C e 50 minutos

TEMPERATURA	TEMPO			
	50'	70'	90'	TOTAL
50°C	0,8574	0,9226	0,9304	0,9035
60°C	0,7993	0,8211	0,9323	0,8509
70°C	0,9162	0,8172	0,7202	0,8178
TOTAL	0,8576	0,8536	0,8610	0,8574

QUADRO 3 – RENDIMENTO MÉDIO DO ETANOL SEGUNDO TEMPERATURA x TEMPO
FONTE: A autora

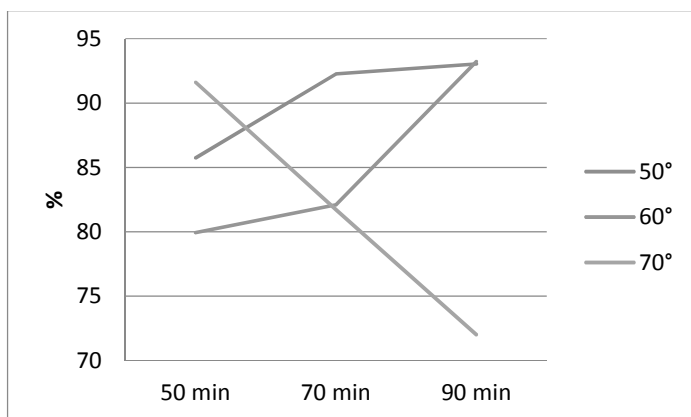


GRÁFICO 7 – RENDIMENTO MÉDIO DO ETANOL SEGUNDO TEMPERATURA x TEMPO
FONTE: A autora

Assim, pode-se admitir que para obter-se o melhor rendimento e menor consumo de energia deve-se aplicar a temperatura de 70°C e o tempo de 50 minutos uma vez que o processo de transesterificação via etílica exige uma próxima etapa em que o composto precisa alcançar 80°C para uma completa separação entre a glicerina e o biodiesel.

As interações fatoriais foram realizadas no programa Minitab 16 e estão no ANEXO.

5.3 BALANÇO DE MASSA DA PLANTA DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU

Para obter o balanço de massa da planta de transesterificação do biodiesel de babaçu foram definidos alguns parâmetros de entrada do processo conforme mostrado a seguir.

Para a produção do biodiesel foi utilizado 630kg de óleo refinado de babaçu que corresponde a uma tonelada de amêndoa conforme as porcentagens dos produtos obtidos a partir do coco babaçu já conhecidas na literatura e mostradas na figura 5.

As quantidades de álcool, metanol ou etanol, e do catalisador, KOH, usados na reação foram definidas de acordo com as equações (44) e (41).

A quantidade de entrada de H_2SO_4 foi 6,3kg valor compatível com o encontrado na literatura.

O rendimento médio da reação de transesterificação, observado no experimento, foi de 90% em massa quando se usou metanol e de 86% quando se usou etanol.

Um dos subprodutos do processo de obtenção do biodiesel é a glicerina e segundo Neres *et al.* [?] cerca de 10% da massa total do óleo de babaçu utilizado é transformado em glicerina.

O vapor usado em todos os processos é recuperado e conduzido até a planta de utilidades. Os condensados recuperados correspondem ao vapor usado. Parte da água de lavagem do biodiesel, cerca de 10%, é evaporada e vai para os condensados.

O consumo de vapor na rota metílica para a mesma produção de biodiesel é cerca de 20% do consumo na rota etílica e o consumo de eletricidade é menos da metade do que na rota etílica (COSTA, 2006).

O consumo mássico de KOH e H_2SO_4 é relativamente baixo e todas as saídas tem alguma utilidade.

O índice de acidez do metanol é 0,224 mgKOH/g e 0,448 mgKOH/g para o etanol. Sabendo que para determinar a porcentagem de ácidos graxos livres-AGL supõe-se que o peso molecular médio dos ácidos constituintes dos óleos de babaçu seja equivalente ao do ácido oleico (282g/mol), calculando-se então o índice de acidez de acordo com a equação a seguir conforme recomenda Lopes (2006).

$$\% \text{ AGL} = 0,503 \times \text{índice de acidez} \quad (82)$$

Na tabela abaixo são apresentadas as características físico-químicas do biodiesel de babaçu obtido por via metílica e etílica. Esses resultados foram obtidos na pesquisa realizada por Lima *et al* (2007).

TABELA 17-CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS BODIESEIS DE BABAÇU OBTIDOS POR VIA METÍLICA E ETÍLICA E ALGUMAS ESPECIFICAÇÕES LEGAIS DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP)

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	BIODIESEL METÍLICO	BIODIESEL ETÍLICO	RESOLUÇÃO ANP Nº42/04
Acidez do óleo <i>in natura</i> (mg KOH/g)	0,505 ± 0,004	0,505±0,004	NC
Índice de saponificação do óleo (mg	233,767 ± 1,270	233,767±1,270	NC
Alcalinidade livre (meq/g)	0,000	0,000	NC
Alcalinidade combinada (meq/g)	0,004±0,000	0,006±0,001	NC
Alcalinidade total (meq/g)	0,004±0,000	0,006±0,001	NC
Acidez do biodiesel (mg KOH/g)	0,224±0,001	0,448±0,003	0,8
Glicerina livre (%)	0,01±0,00	0,02±0,00	0,02
Densidade a 20°C (g/cm³)	0,88±0,00	0,87±0,00	(1)
Ponto de fulgor (°C)	112±0,6	122±0,6	Min*. 100
Teor de enxofre (%)	0,003±0,001	0,003±0,001	Anotar
Viscosidade 40,0 ±0,1°C (mm²)	4,0±0,02	3,8±0,02	Max**.6,0

FONTE: LIMA *et al* (2007)

NC = NÃO CITA.(1) = LIMITES PARA O DIESEL TIPO B:0,82 A 0,88 G/CM³.* = MÍNIMO. ** = MÁXIMO.

Todos os valores de entrada na planta: óleo de babaçu, metanol (CH₃OH) ou etanol (H₂C₅OH), KOH, H₂SO₄, água, eletricidade e vapor, e os de saída: biodiesel, glicerina, metanol (CH₃OH), etanol (H₂C₅OH), Na₂SO₄, ácidos graxos livres, necessários para realizar o balanço de massa da planta de produção de biodiesel de babaçu obtido por rota metílica e etílica estão apresentados nas tabelas abaixo.

TABELA 18 - BALANÇO DE MASSA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU USANDO METANOL (KG/T-AMÊNDOA)

ENTRADAS		SAÍDAS	
Óleo	630	Biodiesel	586
CH ₃ OH (metanol)	226	Glicerina	86
KOH	7,77	CH ₃ OH	173
H ₂ SO ₄	6,3	AGL	9,7
		Na ₂ SO ₄	13
H ₂ O	252	H ₂ O	226
Elettricidade (kJ)	3.771	Rejeito	8,72
Vapor	167	Condensados	193

FONTE: ARREDONDO (2009) MODIFICADO PELA AUTORA (2014)

TABELA 19 - BALANÇO DE MASSA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU USANDO ETANOL (KG/T-AMÊNDOA)

ENTRADAS		SAÍDAS	
Óleo	630	Biodiesel	567,63
C ₂ H ₅ OH (etanol)	656,57	Glicerina	168,3
KOH	7,77	C ₂ H ₅ OH	517,7
H ₂ SO ₄	6,3	AGL	37,9
		Na ₂ SO ₄	19,4
H ₂ O	252	H ₂ O	226
Elettricidade (kJ)	8.000	Rejeito	2,79
Vapor	835	Condensados	861

FONTE: ARREDONDO (2009) MODIFICADO PELA AUTORA (2014)

5.2 CÁLCULO DAS EXERGIAS

Para encontrar a exergia do óleo do babaçu, do biodiesel, da glicerina e do AGL foi necessário quantificar os percentuais mássicos do carbono, do hidrogênio e do oxigênio presentes nessas substâncias e encontrar seus respectivos PCS e PCI.

5.2.1 Cálculo dos percentuais mássicos do óleo do babaçu, do biodiesel, da glicerina e do AGL

O cálculo desses percentuais foi realizado baseando-se na composição molar, que é a mesma tanto para o óleo quanto para o biodiesel, nos grupos

constitutivos e no número de átomos de cada composto conforme apresentado nas tabelas abaixo.

TABELA 20 - COMPOSIÇÃO MOLAR, GRUPOS CONSTITUTIVOS, PERCENTUAL MÁSSICO E NÚMERO DE ÁTOMOS DAS TGS CONSTITUTIVAS DO ÓLEO DO BABAÇU

Triglicéride	%	CH ₃	CH ₂	CH	CH=	COO	N _C (12)	N _H (1)	N _O (16)
Caprílico	5	3	14	1	0	3	21	38	6
Cáprico	6	3	26	1	0	3	33	62	6
Láurico	44	3	32	1	0	3	39	74	6
Mirístico	17	3	38	1	0	3	45	86	6
Palmítico	8	3	44	1	0	3	51	98	6
Esteárico	4	3	50	1	0	3	57	110	6
Oleico	14	3	44	1	6	3	57	104	6
Linoleico	2	3	38	1	12	3	57	98	6
% mássico							75,0%	11,7%	13,3%

FONTE: ARREDONDO (2009) ADAPTADO PELA AUTORA (2014)

TABELA 21 - COMPOSIÇÃO MOLAR, GRUPOS CONSTITUTIVOS E NÚMERO DE ÁTOMOS DOS ÉSTERES E PERCENTUAL MÁSSICO DO BIODIESEL DO BABAÇU

Triglicéride	%	CH ₃	CH ₂	CH	COO	N _C (12)	N _H (1)	N _O (16)
Caprílico	5	2	6	0	1	9	18	2
Cáprico	6	2	8	0	1	11	22	2
Láurico	44	2	10	0	1	13	26	2
Mirístico	17	2	12	0	1	15	30	2
Palmítico	8	2	14	0	1	17	34	2
Esteárico	4	2	16	0	1	19	38	2
Oleico	14	2	14	2	1	19	36	2
Linoleico	2	2	12	4	1	19	34	2
% mássico						74,7%	12,2%	13,1%

FONTE: ARREDONDO (2009) ADAPTADO PELA AUTORA (2014)

A tabela abaixo apresenta os percentuais mássicos do carbono, do hidrogênio e do oxigênio presentes na glicerina e no AGL.

TABELA 22 - FÓRMULA QUÍMICA, NÚMERO DE ÁTOMOS E PERCENTUAL MÁSSICO DA GLICERINA E AGL

Substância	Glicerina			AGL		
Fórmula	C ₃ H ₈ O ₃			C ₁₇ H ₃₃ O ₂		
PM(kg/mol)	92			270,8		
	N _C	N _H	N _O	N _C	N _H	N _O
	36	8	48	204	33	32
% mássico	39,1	8,7	52,2	76,0	12,2	11,8

FONTE: ARREDONDO (2009) ADAPTADO PELA AUTORA (2014)

5.2.2 Cálculo do Poder Calorífico

Para o cálculo das exergias do óleo, do biodiesel, da glicerina e do AGL foi necessário encontrar o poder calorífico superior e inferior dessas substâncias

TABELA 23 - VALORES ENCONTRADOS PARA PCI E PCS SEGUNDO ARREDONDO (2009)

Descriminação	ÓLEO	BIODIESEL	GLICERINA	AGL
PCS (kJ/kg)	38.357,73	39.098,49	18.503,54	39.686,74
PCI (kJ/kg)	35.846,80	36.434,72	16.603,97	37.022,97

FONTE: A autora (2014)

TABELA 24 - VALORES ENCONTRADOS PARA PCI E PCS SEGUNDO MENDELEIEV

Descriminação	ÓLEO	BIODIESEL	GLICERINA	AGL
PCS (kJ/kg)	38.407,80	39.206,40	18.483,60	39.788,80
PCI (kJ/kg)	35.820,30	36.461,40	16.526,10	37.043,80

FONTE: A autora (2014)

Os diferentes valores de PCS e PCI encontrados através dos dois métodos empregados tem uma pequena variação de apenas 0,13%. Foi escolhido o método usado por Arredondo (2009).

5.2.3 Determinação de outras exergias

Para determinação das exergias do metanol, $2,214 \cdot 10^4$ KJ/Kg, e etanol, $4,329 \cdot 10^4$, foram utilizados dados de exergia padrão encontrados na literatura (OLIVEIRA, 2010?).

As exergias específicas dos insumos KOH, do H_2SO_4 , do H_2O e do Na_2SO_4 foram obtidos na literatura, bem como as exergias referentes a eletricidade, trabalho mecânico e vapor foram baseados no trabalho de Arredondo (2009).

5.3 BALANÇO EXERGÉTICO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU

Após realizar o cálculo das exergias de entrada e saída fez-se o balanço exergético da planta conforme mostram as tabelas abaixo.

TABELA 25 - BALANÇO EXERGÉTICO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU OBTIDO VIA METÍLICA (KJ/T-ÓLEO)

ENTRADAS		SAÍDAS		
E_o (exergia do óleo)	$2,36.10^7$	E_P (exergia do produto)	Biodiesel	$2,23.10^7$
E_{in} (exergia dos insumos)				
CH ₃ OH	$0,5.10^7$	E_{SP} (exergia dos subprodutos)	Glicerina	1.590.742
KOH	14.634,38		CH ₃ OH	$0,383.10^7$
H ₂ SO ₄	163.025		AGL	274.404
			Na ₂ SO ₄	3751,8
E_{H_2O}	137.970	E_R (exergia do resíduo)	H ₂ O	123.735
E_w	11.340	E_C (exergia destruída)	$E_{Condensado}$	230.670
E_v	199.715		E_D ($E_e=E_S+E_D$)	$0,066.10^7$

FONTE: ARREDONDO (2009) MODIFICADO PELA AUTORA (2014)

A distribuição de exergia na saída da planta de produção de biodiesel de babaçu obtido por rota metílica pode ser melhor visualizada quando representada em percentagem conforme o gráfico abaixo:

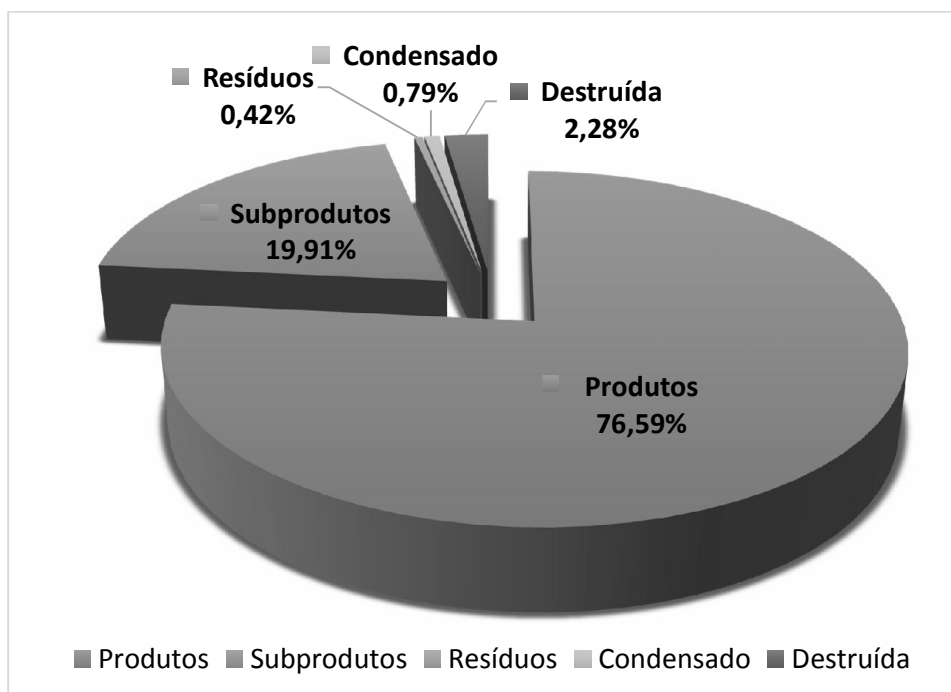


GRÁFICO 8 - DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DA EXERGIA NA SAÍDA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU POR VIA METÍLICA

Analisando o gráfico 8 pode-se verificar que a exergia útil foi de 76,59% porém, considerando que os subprodutos podem ser usados como produtos, a exergia útil do sistema passa para 96,50%.

A glicerina e o AGL que podem ser comercializados tem exergia em torno de 7% juntos e o restante refere-se ao metanol recuperado que pode ser reutilizado no sistema.

A exergia destruída (2,28%) tem três componentes: a exergia física do vapor, o trabalho mecânico e a destruição pela conversão de TG em AGL.

A reação química da transesterificação, segundo Arredondo (2009), pode ser considerada reversível, verificou-se, então, uma baixa exergia destruída na conversão de TG em AGL, em torno de 1%. O restante da exergia destruída dá-se pelo vapor e trabalho mecânico.

TABELA 26 - BALANÇO EXERGÉTICO DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU OBTIDO VIA ETÍLICA(KG/T-AMÊNDOA)

ENTRADAS		SAÍDAS		
E_o (exergia do óleo)	2,36.10 ⁷	E_p (exergia do produto)	Biodiesel	2,16.10 ⁷
E_{in} (exergia dos insumos)				
C ₂ H ₅ OH (etanol)	2,84.10 ⁷	E_{sp} (exergia dos subprodutos)	Glicerina	3.099.952
KOH	14.640		C ₂ H ₅ OH (etanol)	2,24.10 ⁷
H ₂ SO ₄	163.025		AGL	1.465.093
			Na ₂ SO ₄	5.603
E_{H2O}	137.970	E_R (exergia do resíduo)	E_R (H₂O)	123.735
E_w	24.080	E_c (exergia condensado)	E_c	531.165
E_v	997.975	E_D (exergia destruída)	E_D (E_e=E_s+E_D)	0,411.10 ⁷

FONTE: ARREDONDO (2009) MODIFICADO PELA AUTORA (2014)

A distribuição em percentagem da exergia na saída da planta de produção de biodiesel obtido por via etílica é mostrada no gráfico abaixo.

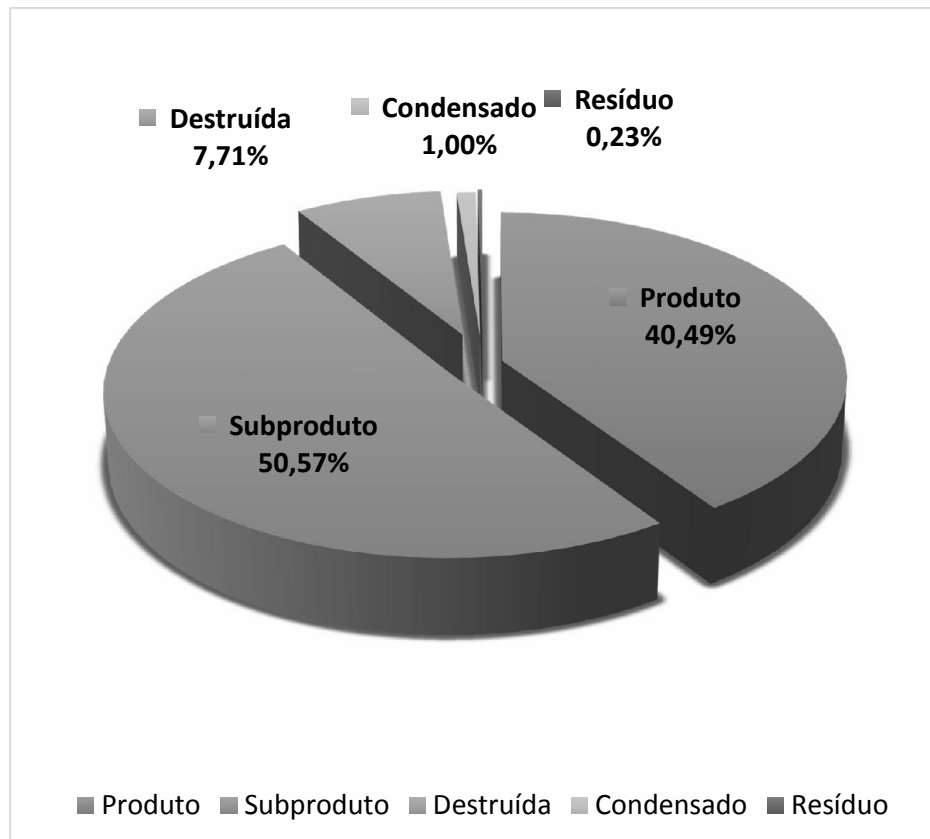


GRÁFICO 9- DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DA EXERGIA NA SAÍDA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU OBTIDO VIA ETÍLICA

A exergia útil do sistema de produção de biodiesel de babaçu obtido por via etílica encontrada foi de 40,49% porém considerando os subprodutos como produtos do sistema, a exergia útil passa para 91,06%. A exergia destruída foi de 7,71%. Pode-se verificar que a exergia útil para produzir os seus subprodutos (glicerina e AG) foi de 48,45% o restante dos outros subprodutos.

5.4 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU

O resultado obtido da eficiência do balanço exergético usando o metanol foi de 89% e usando o etanol de 71%.

Se considera a glicerina como produto a eficiência do balanço exergético usando metanol passa para 96% e usando etanol vai para 81%.

5.5 COMPARAÇÃO DA EXERGIA POR VIA METÍLICA E POR VIA ETÍLICA

Pode-se verificar no balanço exergético da produção de biodiesel obtido tanto por via metílica quanto por via etílica que o valor da exergia física do vapor e do trabalho mecânico das bombas e agitadores é pequeno comparado com a exergia química que ocorre no processo de transesterificação do óleo.

O metanol e o etanol são os álcoois mais usados no processo de transesterificação. O metanol é mais utilizado por ser mais barato do que o etanol, por possuir maior polaridade, propriedade que facilita a separação entre os ésteres e o glicerol e por ser isento de água. A presença de água na reação favorece a saponificação e reduz a eficiência da reação. A vantagem do etanol é ser um álcool de origem renovável e não possuir a toxicidade do metanol (ARAÚJO, 2008).

Foi observado que na produção de biodiesel obtido por via etílica obteve-se um rendimento exergético menor do que por via metílica, isso pode ser atribuído ao tipo de catalisador utilizado no modelo.

Para melhorar esse rendimento da reação, além de adotar as temperaturas e os tempos que obtiveram melhores rendimentos no experimento realizado neste trabalho, pode-se também considerar trocar o KOH por um catalisador heterogêneo e diminuir a quantidade de AGL no óleo, isso aumentará a produção do biodiesel e diminuirá o consumo do catalisador.

Para melhorar o rendimento das duas plantas, metílica e etílica, pode-se, conforme constatado no experimento, usar as temperaturas e os tempos que obtiveram o melhor rendimento em cada caso.

5.6 AVALIAÇÃO EXERGEOCONÔMICA

5.6.1 Avaliação exergoeconômica do processo via metílica

A tabela 27 apresenta as variáveis exergoeconômicas de cada fluxo da estrutura produtiva analisada. As variáveis consideradas são: valor exergético (E), custo exergético (E^*), custo exergético unitário (k), custo exergoeconômico (Π) e custo exergoeconômico unitário (c).

TABELA 27 – VARIÁVEIS EXERGEOCONÔMICAS DOS FLUXOS DO SISTEMA VIA METÍLICA

FLUXO	V. EXERGÉTICO (E) [KJ]	CUSTO EXERG (E^*) [KJ]	CUSTO UNIT EXERG (K)	CUSTO EXERGOEC (Π) [R\$]	CUSTO EXERG. UNIT (C) [R\$/GJ]
E ₁	2.835,00	2.835,00	1,000000	0,26	92,37
E ₂	2.835,00	2.835,00	1,000000	0,26	92,37
E ₃	2.835,00	2.835,00	1,000000	0,26	92,37
E ₄	14.634,38	14.634,38	1,000000	110,34	7.539,78
E ₅	4.996.633,67	4.996.633,67	1,000000	1.485,64	297,33
E ₆	39.943,00	39.943,00	1,000000	0,00	0
E ₇	5.011.268,05	5.014.103,05	1,000566	4.096,24	817,41
E ₈	23.600.000,00	23.600.000,00	1,000000	11.456,41	485,44
E ₉	28.654.046,05	28.656.881,05	1,000099	34.552,91	1.205,87
E ₁₀	27.063.304,05	27.063.304,05	1,000000	35.001,75	1.293,33
E ₁₁	137.970,00	137.970,00	1,000000	0,00	0
E ₁₂	27.077.539,05	27.077.539,05	1,000000	448.502,79	16.563,65
E ₁₃	260.670,00	0	0,000000	0,00	0
E ₁₄	22.306.120,28	27.120.317,05	1,215824	451.003,05	20.218,80
E ₁₅	1.590.742,00	1.590.742,00	1,000000	2.057,35	1.293,33
E ₁₆	123.735,00	123.735,00	1,000000	170,46	1.377,64
E ₁₇	39.943,00	39.943,00	1,000000	0,00	0

FONTE: A autora (2014)

O custo exergético para aqueles fluxos que entram no sistema é igual a seu valor exergético, visto que o sistema não teve custo exergético para produzir tal fluxo. Consequentemente o custo exergoeconômico unitário dos fluxos E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_5 , E_6 , E_8 , E_{11} e E_{17} é igual a 1.

Os custos exergoeconômicos unitários dos fluxos E_1 , E_2 e E_3 , correspondem à entrada de energia elétrica e são dados externos portanto são calculados com base no valor cobrado pela companhia de energia elétrica. Os fluxos E_4 , E_5 , e E_8 que correspondem respectivamente ao catalisador, o álcool e ao óleo de babaçu também são dados externos por isso são calculados com base no valor de mercado. Os fluxos E_6 , E_{11} e E_{17} referem-se à entrada de vapor e água no sistema e neste trabalho não foram considerados os custos relativos a esses fluxos.

O custo exergoeconômico unitário do fluxo E_{14} , que corresponde ao fluxo do biodiesel pronto, possui o maior valor ($c_{14} = 20.218,80$ R\$/GJ). Tal valor é expressivo porque esse fluxo é o produto final do sistema e vem carregando os valores dos fluxos anteriores.

O fluxo E_{15} que se refere à glicerina possui um custo exergoeconômico de 1.293,33 R\$/GJ lembrando que essa glicerina ainda não foi refinada e ainda não passou pelo processo de retirada do álcool em excesso. Seu custo exergoeconômico final deverá ser maior após esse processo.

Dos fluxos que correspondem aos insumos do sistema, o fluxo E_4 , que equivale ao catalisador KOH, é o que possui maior custo exergoeconômico, 7.539,78 R\$/GJ enquanto os fluxos E_1 , E_2 e E_3 que correspondem à energia elétrica possuem o menor custo exergoeconômico, 92,37R\$/GJ.

5.6.2 Avaliação exergoeconômica do processo via etílica

TABELA 28 - VARIÁVEIS EXERGEOCONÔMICAS DOS FLUXOS DO SISTEMA VIA ETÍLICA

FLUXO	V. EXERGÉTICO (E) [KJ]	CUSTO EXERG (E*) [KJ]	CUSTO UNIT EXERG (K)	CUSTO EXERGOEC (Π) [R\$]	CUSTO EXERG. UNIT (C) [R\$/GJ]
E ₁	6.020,00	6.020,00	1,000000	0,56	92,28
E ₂	6.020,00	6.020,00	1,000000	0,56	92,28
E ₃	6.020,00	6.020,00	1,000000	0,56	92,28
E ₄	14.639,92	14.639,92	1,000000	110,34	7.536,93
E ₅	28.423.048,50	28.423.048,50	1,000000	14.760,00	519,30
E ₆	199.595,00	199.595,00	1,000000	-	0
E ₇	28.437.688,42	28.443.708,42	1,000212	17.370,90	610,84
E ₈	23.600.000,00	23.600.000,00	1,000000	11.456,41	485,44
E ₉	52.243.303,42	52.249.323,42	1,000115	47.827,86	915,48
E ₁₀	49.143.351,39	49.143.351,39	1,000000	50.337,19	1.024,29
E ₁₁	137.970,00	137.970,00	1,000000	-	0
E ₁₂	49.157.586,39	49.157.586,39	1,000000	692.206,54	14.081,38
E ₁₃	531.165,00	0	0,000000	-	0
E ₁₄	21.606.865,29	49.363.201,39	2,284607	694.707,10	32.152,15
E ₁₅	3.099.952,03	3.099.952,03	1,000000	3.175,26	1.024,29
E ₁₆	123.735,00	123.735,00	1,000000	133,09	1.075,61
E ₁₇	199.595,00	199.595,00	1,000000	-	0

FONTE: A autora (2014)

Os fluxos E₁, E₂, E₃, E₄, E₅, E₆, E₈, E₁₁ e E₁₇ da planta via etílica possuem as mesmas considerações da planta via metílica.

O custo exergoeconômico unitário relativo à energia elétrica da planta via etílica foi 115% maior que o custo via metílica.

Assim como ocorreu na planta via metílica o custo exergoeconômico unitário do fluxo correspondente ao biodiesel pronto possui o maior valor (c₁₄ = 32.152,15 R\$/GJ) e é 59% maior que o custo exergoeconômico do biodiesel via metílica.

Dos fluxos que correspondem aos insumos do sistema, apenas o que correspondem ao catalisador, E₄, e o que corresponde ao óleo de babaçu foram

iguais aos da rota metílica uma vez que a quantidade de entrada nas duas vias são as mesmas.

Fator exergoeconômico

A planta de produção de biodiesel via metílica estudada neste trabalho apresentou um fator exergoeconômico de 93,1%. Esse valor elevado indica que a maior contribuição para a composição dos custos do produto (biodiesel), deve-se ao custo de investimento em equipamento e/ou ao custo de operação/manutenção. O custo da exergia destruída no processo de transesterificação via metílica pouco participa nessa composição o que corrobora com a análise exérgica do processo via metílica que obteve uma destruição de exergia de 2,28%, considerada baixa.

Uma vez que o investimento em equipamento é relativamente baixo, R\$ 29.000,00, e que na composição do vetor Z de custo de investimento considerou-se o valor de amortização, não há necessidade de minimizar tais custos.

No entanto, a partir da análise exérgica verificou-se que é possível melhorar o rendimento da produção de biodiesel pois o experimento em laboratório mostrou que usando o metanol, um melhor rendimento pode ser alcançado usando a temperatura 50°C e o tempo de 50min.

Já a planta de produção de biodiesel pela rota etílica obteve um fator exergoeconômico de 50%, indicando que ambos custos de investimento em equipamento e custos de exergia destruída contribuem para a formação do custo do produto. Esse valor confirma o resultado da análise exérgica que mostrou que a planta de biodiesel via etílica apresentou uma destruição de exergia elevada, 7,7%, e uma eficiência exérgica de 71%.

Da mesma forma que a planta de biodiesel metílico, a planta etílica é razoavelmente barata e não há necessidade de redução nos custos em equipamentos, manutenção e operação. Porém, é necessário melhorar a eficiência da planta diminuindo a sua exergia destruída. Tal eficiência pode ser melhorada adotando, conforme constatado em laboratório, variáveis que melhoram o rendimento da reação, temperatura a 70°C e tempo 50 minutos.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos objetivos estabelecidos e da análise dos resultados, as seguintes conclusões podem ser feitas com relação à análise comparativa realizada neste trabalho:

- a) A produção de biodiesel metílico apresentou uma destruição de exergia (2,2%) menor do que o biodiesel etílico (7,7%). Com relação à eficiência exergética, a planta metílica, com 89%, foi superior à planta etílica que apresentou uma eficiência de 71%. Tais eficiências aumentam quando se considera a glicerina como produto do processo, a eficiência da planta metílica sobe para 96% e da planta etílica para 81%. Para minimizar essa exergia destruída e melhorar a eficiência da planta algumas variáveis do processo podem ser alteradas, tais como: temperatura, tempo e tipo de catalisador;
- b) No experimento em laboratório verificou-se, através de metodologia estatística, que para o processo metílico os melhores rendimentos ocorreram aos 50 e 70 minutos, independente da temperatura. Considerou-se então que a menor temperatura, 50°C, e o menor tempo, 50 minutos, são as melhores condições para melhorar a eficiência quando se utiliza esse álcool.

Para a produção via etílica o melhor rendimento foi observado nas duas combinações 50°C e 70 minutos ou 70°C e 50 minutos, no entanto, para obter-se o melhor rendimento e menor consumo de energia deve-se aplicar a temperatura de 70°C e o tempo de 50 minutos uma vez que o processo de transesterificação exige uma próxima etapa em que o composto precisa alcançar 80°C para uma completa separação entre a glicerina e o biodiesel.

Obteve-se um custo exergoeconômico unitário da produção do biodiesel etílico 59% maior que o custo exergoeconômico unitário via metílica. Esse resultado corrobora com o já conhecido na literatura

Através da análise exergética e exergoeconômica pode-se verificar que o processo de transesterificação pela rota metílica está melhor ajustado que pela rota etílica.

Ainda que o fator exergoeconômico via metílica tenha apresentado um valor elevando indicando que os custos em investimento de equipamento e custo

de manutenção/operação são os que mais influenciam no custo final do produto, verificou-se que esse investimento inicial foi baixo concluindo-se que a planta de biodiesel metílico possui seus custos equilibrados. Indicou também, que a causa mais importante no custo final do biodiesel etílico é o custo com a exergia destruída no processo;

c) É importante destacar que apesar do custo superior do processo de produção do biodiesel etílico, este é um biodiesel com menor impacto ambiental. Além de o biodiesel e o etanol serem fontes renováveis de energia, o Brasil é o maior produtor de etanol de cana do mundo. Daí a importância de estudar possibilidades para melhorar a eficiência de produção de biodiesel via etílica.

O Plano Nacional de Produção e Uso de Biodiesel cujo objetivo é implementar a produção de biodiesel com enfoque na inclusão social, no desenvolvimento regional e na agricultura familiar, trouxe um novo incentivo para a economia do babaçu vislumbrando geração de empregos para as mais de 300 mil famílias carentes que vivem de sua economia. O aumento da mistura desse combustível ao diesel pelo governo retomará a produção de biodiesel pelas usinas que atualmente operam com ociosidade de 60%.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se fazer a análise exergética e exergoeconômica da produção do biodiesel do babaçu incluindo as etapas de produção do óleo e o sistema de cogeração que fornece energia para a planta. Sugere-se também a realização de uma nova análise exergoeconômica do processo de transesterificação via etílica adequando as variáveis de temperatura e tempo, conforme obtido no experimento deste trabalho, e trocar o catalisador para um heterogêneo, com o intuito de melhorar a eficiência desse processo.

REFERÊNCIAS

ADÃO, D.C.; COSTA, B.J.; ZAGONEL, G.F. **Produção de Biodiesel**. Curitiba: Centro de Energias - TECPAR, 2014. 21p.

ALBIETO, D. *et al.* Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **Acta Amazônica**, Manaus, vol. 37(3), p.337 – 346, 2007.

AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA. Transesterificação. Disponível em:
<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>. Acesso em: 10/09/2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Boletim Mensal do Biodiesel – Junho de 2014**. Brasília, 2014. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 02/07/2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), **Resolução nº 482**: Aprova o regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Brasília, 1999.

AGUDELO, A.; VALERO, A.; TORRES, C. Allocation of Waste Cost in Thermo-economic Analysis. **Energy**, n. 45, p. 634-643, Agosto 2012.

ALVES, O.F. **Análise Sócio-econômica da Implantação de uma Usina de Biodiesel no Estado do Maranhão**. 111f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Desenvolvimento, Curitiba, 2010.

AMARAL FILHO, JAIR DO. **A Economia Política do Babaçu**: um estudo da organização da extrato-indústria do babaçu no Maranhão e suas tendências. São Luís: SIOGE, 1990.

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY-AOCS. **Official Method TI 1a-64.** Saponification Value. Industrie oils and derivates, 1997

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=380>. Acesso em: 28/12/2013.

ARAÚJO, G. DE S. **Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (Cocos nucifera L.).** 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

ARREDONDO, H. V. **Avaliação Exergética e Exergo-ambiental da Produção de Biocombustíveis.** 235f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

AZEVEDO, M. P. **Desenvolvimento econômico recente do Maranhão: uma análise do crescimento do PIB e perspectivas.** 94f. Dissertação (Mestrado em Economia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

BARBIERI, A. L. C. **Desenvolvimento Econômico Recente do Maranhão: uma análise do crescimento do PIB e perspectivas.** 114f. Dissertação (Mestrado em Economia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

BARBOSA, V. O. **Mulheres do Babaçu: gênero, maternalismo e movimentos sociais no Maranhão.** Tese (Doutorado em História) – Universidade Federal Fluminense, Niteroi, 2013.

BEJAN, A.; TSATSARONIS, G.; MORAN, M. **Thermal Design and Optimization.** 560p. New York: John Wiley & Sons, 1996.

BIEGER, A. *et al.* Análise Econômica-financeira da Implantação de uma Mini-usina de Biodiesel em Marechal Cândido Rondon-PR. **Desafio: Revista de Economia e Administração**, Campo Grande, v. 10, n. 20, p. 21-37, jan./abr. 2009.

BIODIESEL. Disponível em:
<http://www.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel/2286217>. Acesso em:
15/06/2013.

BRANCO, A. *et al.* **Biodiesel**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC. 18p. 2007.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Coletânea de Artigos: o futuro da indústria: biodiesel**. 145p, Brasília, 2006.

BRASIL. Ministério da Educação. **Biodiesel**. Brasília, D.F., 2006.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Agrário. Departamento de Estudos Sócio-econômicos Rurais (DESER). Estudo Exploratório. **A Cadeia Produtiva do Babaçu**. Curitiba, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Políticas para o Desenvolvimento Sustentável. **Promoção Nacional da Cadeia de Valor do Coco Babaçu**. Brasília, 2009.

BROGIO, J. R. **Barreiras internacionais ao etanol combustível**. 176f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: síntese, degradação e misturas binárias**. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CANELAS, A. L. DE SOUZA. **Evolução da Importância Econômica da Indústria de Petróleo e Gás Natural no Brasil: contribuição a variáveis macroeconômicas**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

CARAZZA, L. R. *et al.* **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu.** 2.ed. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2012.

Disponível em: < http://www.ispn.org.br/arquivos/Mont_babacu006.pdf>.

Acesso em: 20/02/2013.

CARVALHO, J. D.V. Cultivo de Babaçu e Extração do Óleo. **Dossiê Técnico 2007**, Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília – CDT/UNB.

CASTRO, A. de A. *et al.* **Comportamento Reológico do Azeite de Coco Babaçu em Diferentes Temperaturas.** Rev. bras. ol. fibras., Campina Grande, v.6, n.1, p.457-463, jan-abr. 2002.

Disponível em :

www.cnpa.embrapa.br/ojs/index.php/RBOF/article/download/131/139

Acesso em: 27/05/2014.

ÇENGEL, Y.A.; BOLES, M.A. **Termodinâmica.** 5. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2006.

CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1., 2006, Brasília. Montagem e Implantação de Usina Piloto de Baixo Custo para Produção de Biodiesel: **artigos técnico-científicos v. 2.** Brasília, 2006.

CORONADO, C. J. R. **Análise Termoeconômica da Produção de Biodiesel: Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos.** 172f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

COSTA, B. J.; OLIVEIRA, S.M.M. **Produção de Biodiesel.** Curitiba: Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006.

Disponível em: < <http://sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MzA0>>.

Acesso em: 10 nov. 2012.

DOURADO, J.R.; BOCLIN, R.G. **A Indústria do Maranhão: um novo ciclo**. Instituto Euvaldo Lodi: Brasília, 2008. Disponível em:
http://arquivos.portaldaindustria.com.br/app/conteudo_24/2012/07/06/120/2012_1101181107766750e.pdf
Acesso em: 26/12/2012.

EMBRAPA - UEPAE. **Documentos 2**. Babaçu: Programa nacional de pesquisa. 89f. Teresina, 1984. Disponível em:
<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/51263/1/Doc2.pdf>
Acesso em: 10/04/2012.

EMBRAPA – CPATU. **Documentos 2**. Babaçu e a Crise Energética. 25f, Belém, 1981. Disponível em:
http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/380410/1/DOCUMENTOS2_CPATU.pdf
Acesso em: 10/04/2012.

EMBRAPA. **Documentos 93**. Considerações sobre Biodiesel como Biocombustível Alternativo ao Diesel. 25f, Campinas, 2009. Disponível em:
http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/craqueamento+1_000g76paj_z402wx5ok0wtedt3f6xptkt.pdf
Acesso em: 02/07/2014.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma Avaliação Econômica**. 144f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em:
<http://tpqb.eq.ufrj.br/download/biodiesel-via-trans-e-hidroesterificacao.pdf>
Acesso em: 02/02/2014.

FERREIRA, A. M. N. **O Total Aproveitamento do Coco Babaçu (Orbignya oleífera)**. 27f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Biologia) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

FERREIRA, MARIA EMILIA M. **Modelos Log-Normal e Markoviano para Estudo de Abundância em uma Floresta de Babaçu**. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

FIOMARI, MARCELO CALDATO **Análise Exergética de uma Usina Sucroalcooleira do Oeste Paulista com Sistemas de Cogeração de Energia em Expansão**. Ilha Solteira, 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.

FRAZÃO, J.M. O Futuro da Agroindústria do Babaçu. **JornalCana**. São Luis, 16 jan. 2008.

GOMES, P. C. et al. **Cartilha Boas Práticas Babaçu**. vol.1. Piracicaba: Imaflora, ISA e ACF, 2012.

Disponível em:

<http://imaflora.org/downloads/biblioteca/50896e77c3526_cartilha_cocobabacu_ebook.pdf>

Acesso em: 15/02/2013.

HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, LIN. Biodiesel: an Alternative to Convencional Fuel. **Energy Procedia**. n. 16, p. 1874-1885, 2012.

IDEOSFERA. Disponível em: <<http://www.ideosfera.ggf.br/archives/970/gas-natural-dutos-e-terminais-operados-pela-TRANSPETRO-brae-brasil>>. Acesso em 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**, v. 26, p. 1-26, Rio de Janeiro, 2011.

INSTITUTO MARANHENSE DE ESTUDOS SOCIOECONÔMICOS E CARTOGRÁFICOS (IMESC). **Cadernos IMESC, 7**. Desenvolvimento econômico recente do Maranhão: uma análise do crescimento do PIB e perspectivas. 70f. São Luis, 2008.

INSTITUTO MARANHENSE DE ESTUDOS SOCIOECONÔMICOS E CARTOGRÁFICOS (IMESC). **Produto Interno Bruto do Estado do Maranhão (Período: 2006-2010)**, São Luis, 2013.

KIM, D.J. A New Thermoeconomic Methodology for Energy Systems. **Energy**, n. 35, p. 410-422, 2010.

KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**. Florida: Krieger Publishing Company, 1995.

LIMA, J. R. DE O. *et al.* Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) Obtido por Via Etanólica. **Química Nova**, vol.30, n. 3, p. 600-603, 2007.

Disponível em : < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n3/18.pdf>>

Acesso em: 10/08/2012.

LOPES, E. M. **Análise Energética e da Viabilidade Técnica da Produção de Biodiesel a partir de Sebo Bovino**. 120f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia da Energia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

LUCCHESI, C. F. **Petróleo**. Estudos Avançados. Petrobras. Rio de Janeiro. 1998.

LUZ, D.A. *et al.* Estudos Físico-químicos do Óleo de Babaçu Bruto (*orbignya phalerata mart.*) e de um Subproduto da Etapa de Degomagem do Processo de Refino. **Caderno de Pesquisa**, São Luis, vol. 18, n. 3, set./dez. 2011.

MA, F.; HANNA, M.A., Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p. 1-15, 1999.

MARONEZI, A. P.; PRUCOLI, M. A Viabilidade Econômica do Empreendimento Biodiesel. **Revista Nacional da Carne**, São Caetano do Sul, fev 2009.

MARTIN, JEAN-MARIE. **A Economia Mundial da Energia**. Tradução de **Élcio Fernandes**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1992.

Disponível em:

http://books.google.com.br/books?id=r8sew4shtMMC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

Visitado em: 13/06/2012.

MARQUES, J. S. **Análise de Viabilidade Econômica da Produção de Biodiesel**. 98f. TCC (Graduação em Engenharia de Produção). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MENDES, MANOEL DO E. S. DOS S. **Metodologia para Análise Exergética-econômica de Plantas a Vapor para Geração de Eletricidade Consumindo Resíduo de Biomassa Amazônica**. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2009. Disponível em:

<http://www.ufpa.br/ppgem/images/dissertacoes/2009/mendes%20manoel%20do%20espírito%20santo%20dos%20santos.pdf>. Acesso em: 10/10/2013.

MEIRELLES, F. DE S. **Biosiesel**: viabilidade de utilização de óleo vegetal. 27p, Brasília, 2003. Disponível em:

<http://www.forumdeenergia.com.br/nukleo/pub/biodiesel.pdf>

Acesso em 25/07/2013.

MORAIS, M. M. *et al.* Comparação entre métodos de purificação de óleos vegetais por degomagem visando à produção de biodiesel. In: CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7, 2012, Palmas. **Anais**. Palmas, 2012.

MOTOR-DIESEL, Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/motor-diesel/motor-diesel.htm>. Visitado em 18/12/2013.

MOUZINHO, ÂNGELA M. C. **Produção de Biodiesel a partir do Óleo Vegetal de Babaçu (*Orbignya martiniana*) Empregando Catalisadores Heterogêneos Comerciais**. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2007

NASCIMENTO, U. S. **Carvão do babaçu como fonte térmica para sistema de refrigeração por absorção no Estado do Maranhão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

NASCIMENTO, U. M. *et al.* Otimização da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco Babaçu com Aquecimento por Microondas. **Eclética Química**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 37-48, 2009.

NASCIMENTO, U. M. **Estudo da Viabilidade Econômica da Produção de Biodiesel Metílico e Etílico a partir de Óleos Vegetais de Soja e Babaçu**. Monografia (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2005

NEIVA, J. **Petróleo e outras fontes de energia**. 4ª Edição. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1983.

NERES, H. L. S. *et al.* Utilização de Resinas Obtidas da Glicerina na Preparação de Compósitos usando o Epicarpo do Coco de Babaçu. Disponível em: <http://www.cpamn.embrapa.br/agrobioenergia/trabalhos/046.PDF>
Acesso em: 11/10/2013.

NOSSA HISTÓRIA. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/nossa-historia/>. Acesso em: 13/08/2013.

NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA (NAE). **Cadernos NAE**, n.02, Brasília, 2005.

OLIVEIRA, E.L.B., *et al.* Análise exergética da produção de biodiesel a partir de óleo de cocção em escala laboratorial. In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11, [2010?], (s.l.). **Anais**. [2010?].

OJEDA, KARINA A. *et al.* Evaluación de Sostentabilidad de la Producción de biocombustibles de Segunda Generación Mediante la Aplicación de Análisis Exergético. **Prospect**. Vol 7, nº 2, julio – Diciembre de 2009, págs. 19-26.

ORTIZ, P. A.S; FLOREZ-OREGO, D. **Exergia: conceituação e aplicação**. Apostila, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2013.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da Produção de Biodiesel a partir do Óleo de Babaçu e Etanol Utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons**. 173f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2010.

PAMITO de babaçu. Disponível em: <http://panakui.com/?s=palmito> . Acesso em: 15/07/2013.

PAVLAK, M. C. DE M. Aproveitamento da Farinha do Mesocarpo do Babaçu (*Orbignya martiana*) para Obtenção de Etanol. **Evidência**, v. 7, n. 1, p. 7-24, Joaçaba, jan./jun. 2007.

PARENTE, E. J. S. **Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PARENTE, E. J. S. Tecbio: implantação de usinas de biodiesel - necessidades de investimento. **BNDES**: seminário, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/seminario/Biodiesel_tecbio.pdf
Acesso em: 05/04/2014.

PARENTE, E. J. S. Biocombustíveis no Brasil – realidades e perspectivas. Ministério das Relações Exteriores, Brasília, 2007.

Disponível em:

http://www.mre.gov.br/dc/temas/Biocombustiveis_10-entrevistaexpedito.pdf

Acesso em: 17/03/2013.

PELLEGRIN, I. DE. **Redes de Inovação – Dinamizando processos de Inovação em Empresas Fornecedoras da Indústria de Petróleo e Gás Natural no Brasil**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

PELLEGRINI, L. F. **Análise e Otimização Termo-econômica-ambiental Aplicada à Produção Combinada de Açúcar, Álcool e Eletricidade**. 350f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia**. 2. ed. 334f. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 2009.

PETROBRAS. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/>. Acesso em: 14/06/2013.

PETROBIO. Indústria e Comércio de Equipamentos e Processos para Biodiesel LTDA. **Biodiesel: aspectos atuais e viabilidade de aplicação**. s.n.t. 40p.

Disponível em: < <http://www.cote.com.br/biodiesel/Biodiesel%20-%20Aspectos%20-%20Gerais.pdf>>.

Acesso em: 10/01/2013.

PICK, P. J. **Babassu (*Orbignya spp.*): gradual disappearance vs. slow metamorphosis to integrated agribusiness**. Relatório para The New York Botanical Garden, Institute of Economic Botany, 1985.

PORTO, M.J.F. **Estudo Preliminar de Dispositivo de Quebra e Caracterização dos Parâmetros Físicos do Coco Babaçu**. 2004. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. **Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?**

Disponível em:

http://www.fae.edu/publicacoes/pdf/iiseminario/sistemas/sistemas_03.pdf.

Acessado em: 15/10/2012.

RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, n. 31, p. 28-36, 2003.

REGO, J.L.; ANDRADE, M. P. História de Mulheres: breve comentário sobre o território e a identidade das quebradeiras de coco babaçu no Maranhão. **Agrária**, n. 3, p. 47-57, São Paulo, 2006.

RIBEIRO, JUCIVAN R. **Mapeamento de Área de Ocorrência de Babaçu no Maranhão**. I Congresso Brasileiro de Palmeira de Babaçu. Universidade Estadual do Maranhão, São Luís, 2010.

RODRIGUEZ, C. J. C. **Análise Termoeconômica da Produção de Biodiesel: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos**. 171f. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

ROSA, J. **Quebradeiras de coco babaçu: uma atividade sustentável?** Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

<[http://linkpe.com.br/enpecon/artigos/Quebradeiras%20de%20coco%20baba%E7u uma%20atividade%20sustent%E1vel.pdf](http://linkpe.com.br/enpecon/artigos/Quebradeiras%20de%20coco%20baba%E7u%20uma%20atividade%20sustent%E1vel.pdf)>.

Acesso em: 15/02/2013.

ROJAS, S. P. **Análise Exergética, Termoeconômica e Ambiental de um Sistema de Geração de Energia. Estudo de Caso: Usina Termoelétrica UTE-Rio Madeira.** 195f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2007.

Disponível em:

http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/2826/1/2007_SilviallenaPRojas.pdf.

Acesso em: 10/10/2012.

RÜCKER, C. P. R. **Análise exergoeconômica de uma Planta de Cogeração Baseada em Microturbina a Gás Natural e Refrigeração por Absorção pela Teoria do Custo Exergético.** 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SANTOS, JOSELENE R. DE JESUS. **Biodiesel de Babaçu: Avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias.** João Pessoa, 103p. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade da Paraíba, João Pessoa, 2008a.

SANTOS, JÚLIO C. A. **Análise Energética e Exergética de Plantas de Cogeração.** Porto Alegre, 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SANTOS, NATALY A. **Propriedades Termo-oxidativas e do Fluxo do Biodiesel de Babaçu.** João Pessoa, 129p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade da Paraíba, João Pessoa, 2008b.

SILVA, F. C. et al. Produção de Biodiesel a partir do Óleo de Babaçu Utilizando Misturas dos Álcoois Metanol-Etanol. **Biodiesel**, p. 135-140.

SILVA FILHO, J. B. **Produção de Biodiesel Etilico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

SOUZA, F. R. **Impacto do Preço do Petróleo na Política Energética Mundial**. Dissertação. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2006.

SOUZA, M. P.; BORRERO, M. A. V.; SOUZA FILHO, T.A. Potencial para o Desenvolvimento da Cadeia Produtiva do Babaçu no Médio e Baixo Rio Madeira. **Revista de Administração e Negócios da Amazônia**, Porto Velho, v.3, n.2, mai/ago. 2011.

SZARGUT, J.; MORRIS, D.R.; STEWARD, F.R. **Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes**. Ed. New York: Hemisfere, 1988.332p. Disponível em : <http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&id=XYOxAAAAIAAJ&dq=Exergy+analysis+of+thermal%2C+chemical%2C+and+metallurgical+processes&focus=searchwithinvolume&q=exergy>. Visitado em: 18/10/2013.

SZARGUT, J.; MORRIS, D.R.; STEWARD, F.R. **Exergy Method Technical and Ecological Applications**. Ed. Wit Press, 2005.164p. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=ZL2BTTkR35QC&printsec=frontcover&dq=exergy+method+technical+and+ecological+applications&hl=pt-BR&sa=X&ei=GmCPUuqMI-rksAS2mIDABw&ved=0CDEQ6AEwAA#v=onepage&q=exergy%20method%20technical%20and%20ecological%20applications&f=false> Visitado em: 15/02/2013.

SWERTS, L. A. **Políticas de Desenvolvimento, Organização do Território e Participação: as Quebradeiras de Coco Babaçu na Microrregião do Bico do Papagaio, Tocantins**. 167f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Instituto de Ciências Humanas, Universidade de Brasília. Brasília, 2009.

TALENS, L., VILLALBA, G., & GABARRELL, X. Exergy analysis applied to biodiesel production. **Resources Conservation & Recycling**, v. 51, p.397-407, 2007.

TÁVORA, L. FERNANDO. **História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil**. Centro de Estudos da Consultoria do Senado, Brasília, 2011.

TÁVORA, L. FERNANDO. **Biodiesel e Proposta de um novo Marco Regulatório: obstáculos e desafios**. Núcleo de Estudos e Pesquisas do Senado, Brasília, 2012.

THALES, M. C. **Imagem Fração Sombra na Caracterização e Mapeamento de Babaçu (*Attalea speciosa* Mart. ex. Spreng) em Áreas de Floresta**. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) – Instituto Nacional em Pesquisa Espacial (INPE), São José dos Campos, 2001.

TEIXEIRA, M. ALEXANDRE. **Caracterização Energética do Babaçu e Análise do Potencial de Cogeração**. Campinas, 181p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

TEIXEIRA, M. ALEXANDRE. Estimativa do Potencial Energético na Indústria do Óleo de Babaçu no Brasil. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3, [2003], **Anais**. [2003].

TSATSARONIS, G. Definitions and Nomenclature in Exergy Analysis and Exergoeconomics. **Energy**, v 32, pp 249-253, 2007.

VALERO, A.; LOZANO, M.A. Theory of the Exergetic Cost. **Energy**, Great Britain, v. 18, n. 9, p. 939-960, 1993.

VALVERDE, O. Geografia Econômica e Social do Babaçu no Meio Norte. **Revista Brasileira de Geografia**, IBGE, ano XIX, n.4, p.381-416, out./dez. 1957.

VEIGA, J. E. da. **Desenvolvimento sustentável: o desafio do século XXI**. 3. ed. Rio de Janeiro: Garamond, 2008.

VLASSOV, D. **Fundamentos de Combustão**. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

Disponível em:

<http://www.damec.ct.utfpr.edu.br/motores/downloads/FUNDAMENTOS%20DA%20COMBUST%C3%A3O.pdf>

Acesso em: 13/04/2013.

VAINSENCER, S. A. **Babaçu**. Pesquisa Escolar Online, Fundação Joaquim Nabuco, Recife.

Disponível em: <<http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisaescolar>>.

Acesso em: 10/10/2013.

VECCHIO, E.D. Dedine S/A Indústrias de Base: implantação de usinas de biodiesel - necessidades de investimento. **BNDES**: seminário, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em:

http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/seminario/Biodiesel_DEDINI.pdf

Acesso em: 05/04/2014.

YERGIN, DANIEL. **O Petróleo: Uma história mundial de conquistas, poder e dinheiro**. São Paulo: Editora Paz e Terra Ltda, 2010.

WALTER, B.M.T. **Fitofisionomias do bioma Cerrado: síntese terminológica e relações florísticas**. 2006. 389f. Tese (Doutorado em Ecologia), Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

WILHELMS, S. **Babaçu: riqueza não explorada**. Brasília: Editado pela Carteira de Comércio Exterior do Banco do Brasil S/A, 1964.

ZAMUNARO, SÉRGIO CAIO. **Análise Exergética e Termoeconômica de Plantas Produtoras de Álcool, Biodiesel e Energia Elétrica**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

Disponível em:

http://sites.poli.usp.br/d/pme2600/2008/Artigos/Art_TCC_015_2008.pdf

Acesso em: 11/10/2013.

ZHANG, G.; HUA, B.; CHEN, Q. Exergoeconomic Methodology for Analysis and Optimization of Process Systems. **Computers and Chemical Engineering**, n. 24, p. 613-618, 2000.

ANEXO

INTERAÇÕES FATORIAIS REALIZADAS NO PROGRAMA MINITAB 16

Welcome to Minitab, press F1 for help.

Multilevel Factorial Design

Factors: 3 Replicates: 3
 Base runs: 18 Total runs: 54
 Base blocks: 1 Total blocks: 1

Number of levels: 2; 3; 3

Design Table

Run	Blk	A	B	C
1	1	1	1	1
2	1	1	1	2
3	1	1	1	3
4	1	1	2	1
5	1	1	2	2
6	1	1	2	3
7	1	1	3	1
8	1	1	3	2
9	1	1	3	3
10	1	2	1	1
11	1	2	1	2
12	1	2	1	3
13	1	2	2	1
14	1	2	2	2
15	1	2	2	3
16	1	2	3	1
17	1	2	3	2
18	1	2	3	3
19	1	1	1	1
20	1	1	1	2
21	1	1	1	3
22	1	1	2	1
23	1	1	2	2
24	1	1	2	3
25	1	1	3	1
26	1	1	3	2
27	1	1	3	3
28	1	2	1	1
29	1	2	1	2
30	1	2	1	3
31	1	2	2	1
32	1	2	2	2
33	1	2	2	3
34	1	2	3	1
35	1	2	3	2
36	1	2	3	3
37	1	1	1	1
38	1	1	1	2
39	1	1	1	3
40	1	1	2	1
41	1	1	2	2
42	1	1	2	3
43	1	1	3	1
44	1	1	3	2

45	1	1	3	3
46	1	2	1	1
47	1	2	1	2
48	1	2	1	3
49	1	2	2	1
50	1	2	2	2
51	1	2	2	3
52	1	2	3	1
53	1	2	3	2
54	1	2	3	3

General Linear Model: RENDIMENTO versus ALCOOL; TEMPERATURA; TEMPO

Factor	Type	Levels	Values
ALCOOL	fixed	2	1; 2
TEMPERATURA	fixed	3	1; 2; 3
TEMPO	fixed	3	1; 2; 3

Analysis of Variance for RENDIMENTO, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
ALCOOL	1	0,024597	0,024597	0,024597	11,27	0,002
TEMPERATURA	2	0,010370	0,010370	0,005185	2,38	0,107
TEMPO	2	0,005726	0,005726	0,002863	1,31	0,282
ALCOOL*TEMPERATURA	2	0,024973	0,024973	0,012487	5,72	0,007
ALCOOL*TEMPO	2	0,009515	0,009515	0,004757	2,18	0,128
TEMPERATURA*TEMPO	4	0,064378	0,064378	0,016095	7,37	0,000
ALCOOL*TEMPERATURA*TEMPO	4	0,049644	0,049644	0,012411	5,69	0,001
Error	36	0,078583	0,078583	0,002183		
Total	53	0,267785				

S = 0,0467210 R-Sq = 70,65% R-Sq(adj) = 56,80%

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	0,878748	0,006358	138,21	0,000
ALCOOL				
1	0,021342	0,006358	3,36	0,002
TEMPERATURA				
1	0,017300	0,008991	1,92	0,062
2	-0,000676	0,008991	-0,08	0,941
TEMPO				
1	-0,002660	0,008991	-0,30	0,769
2	0,013729	0,008991	1,53	0,136
ALCOOL*TEMPERATURA				
1 1	-0,028764	0,008991	-3,20	0,003
1 2	0,005828	0,008991	0,65	0,521
ALCOOL*TEMPO				
1 1	-0,002890	0,008991	-0,32	0,750
1 2	0,017509	0,008991	1,95	0,059
TEMPERATURA*TEMPO				
1 1	-0,01059	0,01272	-0,83	0,411
1 2	0,02135	0,01272	1,68	0,102
2 1	-0,03849	0,01272	-3,03	0,005
2 2	-0,02023	0,01272	-1,59	0,120
ALCOOL*TEMPERATURA*TEMPO				
1 1 1	0,03571	0,01272	2,81	0,008
1 1 2	-0,00159	0,01272	-0,13	0,901
1 2 1	0,01332	0,01272	1,05	0,302
1 2 2	0,00580	0,01272	0,46	0,651

Unusual Observations for RENDIMENTO

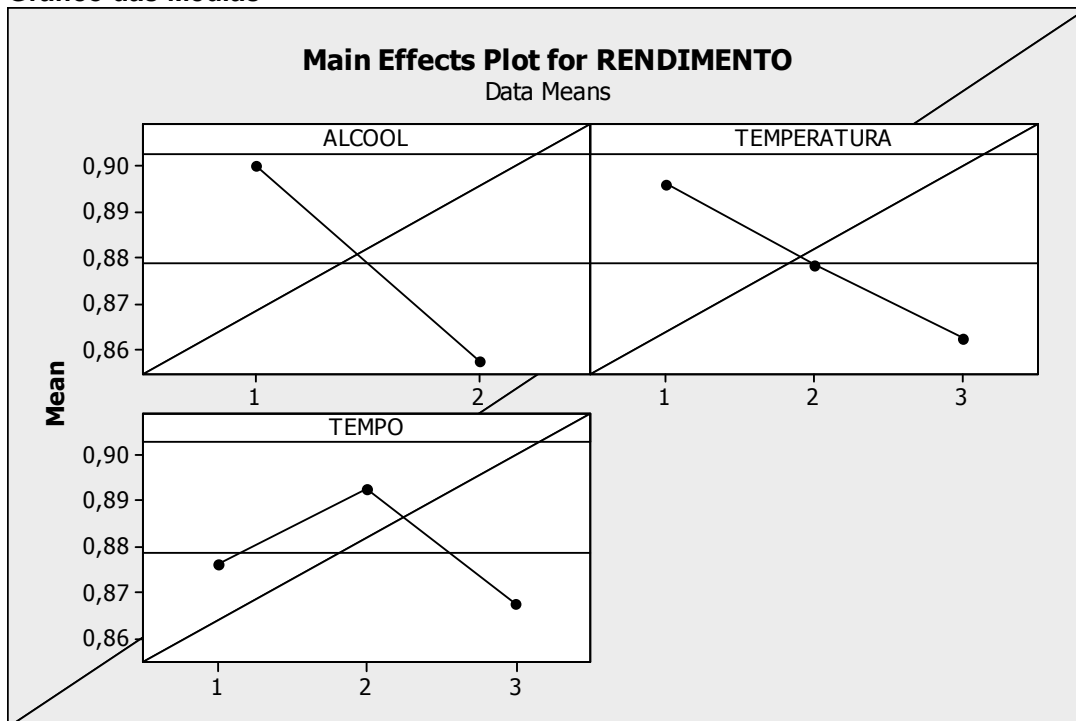
Obs	RENDIMENTO	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
36	0,576738	0,720204	0,026974	-0,143466	-3,76 R
54	0,825153	0,720204	0,026974	0,104949	2,75 R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Least Squares Means for RENDIMENTO

ALCOOL			Mean	SE Mean
1			0,9001	0,008991
2			0,8574	0,008991
TEMPERATURA				
1			0,8960	0,011012
2			0,8781	0,011012
3			0,8621	0,011012
TEMPO				
1			0,8761	0,011012
2			0,8925	0,011012
3			0,8677	0,011012
ALCOOL*TEMPERATURA				
1	1		0,8886	0,015574
1	2		0,9052	0,015574
1	3		0,9064	0,015574
2	1		0,9035	0,015574
2	2		0,8509	0,015574
2	3		0,8178	0,015574
ALCOOL*TEMPO				
1	1		0,8945	0,015574
1	2		0,9313	0,015574
1	3		0,8744	0,015574
2	1		0,8576	0,015574
2	2		0,8536	0,015574
2	3		0,8610	0,015574
TEMPERATURA*TEMPO				
1	1		0,8828	0,019074
1	2		0,9311	0,019074
1	3		0,8742	0,019074
2	1		0,8369	0,019074
2	2		0,8716	0,019074
2	3		0,9257	0,019074
3	1		0,9085	0,019074
3	2		0,8747	0,019074
3	3		0,8031	0,019074
ALCOOL*TEMPERATURA*TEMPO				
1	1	1	0,9082	0,026974
1	1	2	0,9396	0,026974
1	1	3	0,8181	0,026974
1	2	1	0,8745	0,026974
1	2	2	0,9221	0,026974
1	2	3	0,9191	0,026974
1	3	1	0,9009	0,026974
1	3	2	0,9323	0,026974
1	3	3	0,8860	0,026974
2	1	1	0,8574	0,026974
2	1	2	0,9226	0,026974
2	1	3	0,9304	0,026974
2	2	1	0,7993	0,026974
2	2	2	0,8211	0,026974
2	2	3	0,9323	0,026974
2	3	1	0,9162	0,026974
2	3	2	0,8172	0,026974
2	3	3	0,7202	0,026974

Gráfico das Médias



Residual Plots for RENDIMENTO

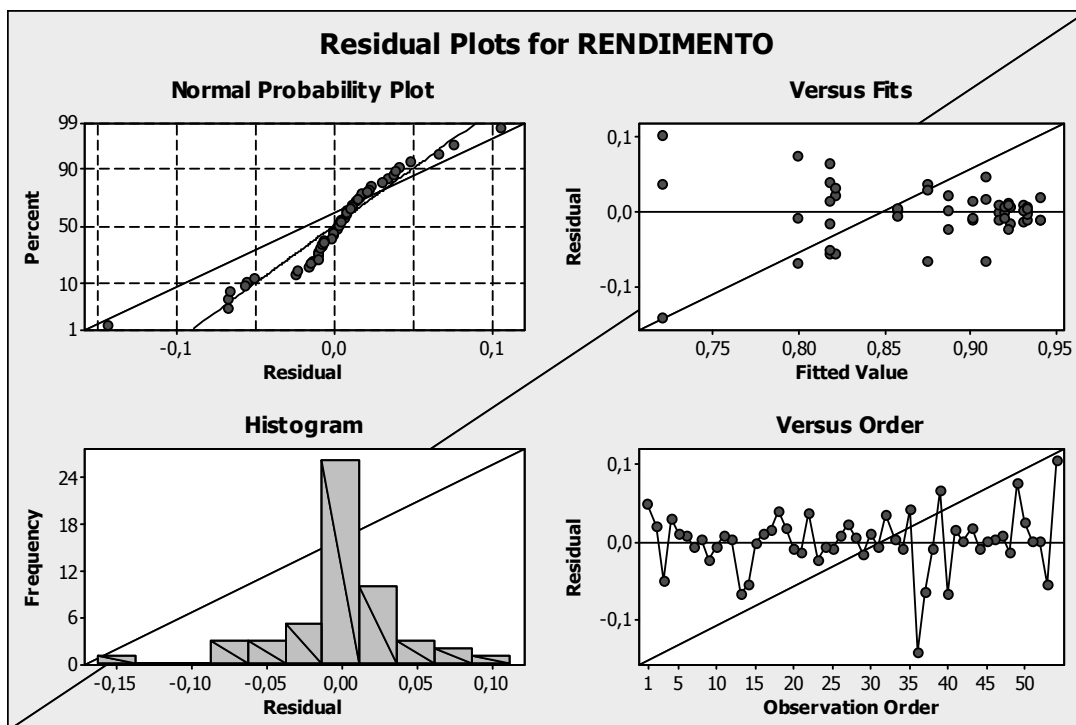


GRÁFICO DAS INTERAÇÕES

